



Grenzflächeneigenschaften organischer Moleküle auf Metalloberflächen

Von der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen
genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

von

Hatice Karacuban

geboren am 29. Oktober 1978 in Köln

1. Gutachter: Prof. Dr. Rolf Möller

2. Gutachterin: Prof. Dr. Marika Schleberger

Tag der Disputation: 28. Januar 2010

Prüfungsvorsitz: Prof. Dr. Dietrich Wolf

Meiner Familie

Kurzfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Submonolagenbedeckungen der Modellmoleküle CuPc und PTCDA auf Cu(111) und PTCDA auf NaCl/Cu(111) untersucht. Als Hauptanalysemethode wurde die Rastertunnelmikroskopie eingesetzt. Strukturanalysen an CuPc auf Cu(111) sind ausschließlich bei tiefen Temperaturen möglich, da diese bei Raumtemperatur mobil sind. Zur Untersuchung dieser Strukturen und zur elektronischen Charakterisierung der Grenzflächeneigenschaften von organischen Filmen wurde ein Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop entwickelt, das für die Rastertunnelspektroskopie optimiert wurde.

Die Adsorption von CuPc auf Cu(111) führt zu einer substratinduzierten Symmetriebrechung des Moleküls. Bei Betrachtung der besetzten elektronischen Zustände des Moleküls kann ein Schaltprozess zwischen zwei diskreten Niveaus beobachtet werden. Diese Modifikationen sind bestimmt durch die On-Top-Adsorptionsgeometrie der Moleküle auf dem Substrat, die anhand hochaufgelöster LT-STM-Daten ermittelt wurde. Die PTCDA-Moleküle zeigen auf dem Cu(111)-Substrat zwei neue Überstrukturen bei tiefen Temperaturen, innerhalb derer die Moleküle verkippt auf dem Substrat vorliegen. Die intermolekulare Wechselwirkung des PTCDA scheint eine wesentliche Rolle für die Umstrukturierung bei tiefen Temperaturen zu spielen.

Für PTCDA-Moleküle auf NaCl/Cu(111) konnten ebenfalls zwei neue Überstrukturen auf dem Kupfersubstrat gefunden werden, die die Ausbildung eines Metall-Organik-Komplex' vermuten lassen. Auf dem NaCl-Film adsorbieren die Moleküle ausschließlich an polaren NaCl-Stufenkanten. Das deutet auf eine starke elektrostatische Wechselwirkung von PTCDA mit NaCl hin. Bei einer Erhöhung der Moleküldichte tritt an den NaCl-Stufenkanten ein Vollmer-Weber-Wachstum auf.

Die lokale Spektroskopie an CuPc/PTCDA auf Cu(111) deutet auf die Ausbildung eines neuen Metall-Organik-Grenzflächenzustands. Dieser Zustand kann bei PTCDA-Molekülen und bei CuPc-Molekülen gefunden werden, die an PTCDA-Moleküle angebunden sind.

Abstract

In this work, the growth of the archetype molecules CuPc and PTCDA was investigated on Cu(111). PTCDA was also studied on NaCl/Cu(111). The main experiments were carried out with a scanning tunneling microscope. Structural analysis of CuPc on Cu (111) is only possible at low temperatures, since at room temperature the molecules exhibit a high surface mobility. For the investigation of these structures and especially to enable scanning tunneling spectroscopy, a low-temperature scanning tunneling microscope was developed. Using this home built STM the experiments could be carried out at about 10 K. After the adsorption of CuPc on Cu (111) a substrate-induced symmetry reduction of the molecules can be observed in scanning tunneling microscopy. When the occupied states of the molecules are imaged, a switching between two distinct levels is found. These modifications are determined by the adsorption geometry of the molecules. Based on high resolution STM data, an on-top adsorption geometry of the CuPc-molecules on Cu (111)-substrate can be deducted. At low temperatures, two new superstructures of PTCDA on Cu(111) are observed. The molecules within these superstructures are tilted with respect to the substrate. Intermolecular interactions may be the crucial factor for the realignment of the molecules. If PTCDA molecules are adsorbed on a NaCl/Cu (111) substrate, at room temperature, also two new superstructures on the copper substrate were found. They indicate the formation of a metall-organic-complex. On top of the NaCl layer the molecules exclusively grow at polar NaCl step edges. This is an indication for electrostatic interaction between the PTCDA molecules and the NaCl layer. When the molecule density is further increased, a Vollmer-Weber growth sets in. If both molecules PTCDA and CuPc are present on the sample at the same time, local spectroscopy provides information on the metal-organic interface in direct comparison. The STS-results of CuPc/PTCDA on Cu (111) suggest a formation of a metal-organic interface state. This state can be observed above the PTCDA molecules and for CuPc molecules aligned to a PTCDA island.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	15
2	Grundlagen	19
2.1	Rastertunnelmikroskopie	19
2.1.1	Tunneleffekt	21
2.1.2	Tunnelstrom	22
2.1.3	Tunneln durch Adsorbate	27
2.2	Rastertunnelspektroskopie	29
2.3	Photoelektronenspektroskopie	31
2.4	Substrate	34
2.4.1	Cu(111)	34
2.4.2	Cu(111)/NaCl	38
2.5	Moleküle	41
2.5.1	3,4,9,10 Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA)	41
2.5.2	Kupfer-Phthalocyanin (CuPc)	45
3	Experimenteller Aufbau	51
3.1	Die ESCA-Anlage	53
3.1.1	Die Präparationskammer	53
3.1.2	Die Analysekanne	54
3.2	Die STMs	56
3.2.1	Das Konstanzer STM	56
3.2.2	Das LT-STM	58

3.3	Kalibrierung der STMs	68
3.4	Messdatenerfassung und -verarbeitung	69
4	Proben- und Spitzenpräparation	71
4.1	Spitzenpräparation	71
4.1.1	Reinigung der Spitzen	72
4.2	Probenpräparation	72
4.2.1	Präparation der Moleküle	72
4.2.2	Präparation der NaCl-Schicht	73
5	CuPc auf Cu(111)	75
5.1	Einleitung	75
5.2	Experimentelle Ergebnisse	76
5.2.1	Einzelne CuPc-Moleküle auf Cu(111)	76
5.2.2	CuPc-Molekülketten und -Inseln auf Cu(111)	85
5.2.3	UPS-Messungen an CuPc auf Cu(111)	89
5.3	Rechnungen	91
5.4	Diskussion	92
6	PTCDA auf ultradünnen NaCl-Schichten auf Cu(111)	99
6.1	Einleitung	99
6.2	Experimentelle Ergebnisse	100
6.2.1	PTCDA auf einem dünnen NaCl-Film	101
6.2.2	PTCDA auf Cu(111)	106
6.3	Rechnungen	109
6.4	Diskussion	111
7	PTCDA und CuPc auf Cu(111)	115
7.1	Einleitung	115
7.2	Experimentelle Ergebnisse	117
7.2.1	Topographie von PTCDA und CuPc auf Cu(111) bei 10 K . .	117

7.2.2	Lokale Spektroskopie an PTCDA/CuPc auf Cu(111)	124
7.2.3	Lokale Spektroskopie der besetzten Molekülzustände	130
7.3	Diskussion	137
7.3.1	Geometrische Eigenschaften von PTCDA und CuPc auf Cu(111)	137
7.3.2	Elektronische Eigenschaften von PTCDA und CuPc auf Cu(111)	141
8	Zusammenfassung und Ausblick	151
8.1	Zusammenfassung	151
8.1.1	CuPc auf Cu(111)	151
8.1.2	PTCDA auf NaCl/Cu(111)	153
8.1.3	Spektroskopie an CuPc/PTCDA auf Cu(111)	154
8.2	Ausblick	155
8.2.1	CuPc auf Cu(111)	155
8.2.2	PTCDA auf NaCl/Cu(111)	156
8.2.3	Spektroskopie an CuPc/PTCDA auf Cu(111)	156
9	Verzeichnis der Abkürzungen	161

1 Einleitung

Auf der Suche nach kostengünstigeren Alternativen in der Halbleiterindustrie sind organische Materialien in letzter Zeit in den Fokus des Interesses gerückt. Im Speziellen hat unter anderem die intensive Forschung an organischen Halbleiterbauelementen der vergangenen zwei Dekaden dazu geführt, dass organische Leuchtdioden (OLED) [1, 2] als Mobiltelefon- und Radiodisplays Anwendung finden. Erste Prototypen von OLED-Monitoren wurden von Sony bereits vorgestellt. Miniaturovarianten organischer Solarzellen [3] erreichen vergleichbare Wirkungsgrade zu den aus anorganischen Materialien hergestellten Solarzellen. Trotz der Fortschritte gelten viele elementare Mechanismen organischer Opto-Elektronik als nicht ausreichend verstanden. Strukturelle und elektronische Eigenschaften organischer Filme bestimmen die Tauglichkeit der Halbleiter für die industrielle Anwendung, da sie u. a. die Transporteigenschaften der Filme [4, 5] definieren. Sie resultieren aus einem empfindlichen Wechselspiel zwischen Molekül-Substrat- und Molekül-Molekül-Wechselwirkung. OLEDs und OFETs¹, ebenso wie organische Solarzellen, sind Systemkomponenten, die aus zwei oder mehr Molekülsorten aufgebaut sind. Folglich ist die Erforschung der Eigenschaften heterogener Molekülschichten, die in dieser Arbeit als Mischschichten² bezeichnet werden sollen, von großem Interesse. Die unmittelbare Wechselwirkung der Moleküle hat bei geeigneter Kombination von Donor-Akzeptorsystemen einen direkten Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des

¹Organische Feldeffekttransistoren

²Mischschichten meint eine geordnete Schicht, bestehend aus verschiedenen Molekülsorten innerhalb einer Moleküllage

organischen Films.

Die Analyse von Oberflächen, dünner Filme oder Nanostrukturen ist durch die Rastertunnelmikroskopie revolutioniert worden. Sie ermöglicht die Abbildung von Oberflächen auf der Nanometer-Skala im Realraum und gleichzeitig die spektroskopische Untersuchung der Oberfläche mittels Rastertunnelspektroskopie (STS³).

Dünne Isolatorschichten, die auf Metalloberflächen geordnete Filme ausbilden, erweitern die Grenzen der Rastertunnelmikroskopie, indem sie die rastertunnelmikroskopische und insbesondere die rastertunnelspektroskopische Analyse beispielsweise von organischen Filmen auf isolierenden Oberflächen erlauben. Die Isolatorfilme sind so gewählt, dass eine dem Festkörper vergleichbare Bandlücke ausgebildet wird, aber noch genug Leitfähigkeit in das metallische Substrat vorhanden ist, um die Rastertunnelmikroskopie anwenden zu können. Wird nun das zu untersuchende System auf den Isolatorfilm aufgebracht, so können die Vorzüge des Rastertunnelmikroskops (STM⁴) genutzt werden, um die Eigenschaften des Systems zu charakterisieren. Insbesondere wird durch den dünnen Isolatorfilm eine elektronische Entkopplung der Moleküle vom Metallsubstrat erreicht.

Metall-Phthalocyanin (Me-Pc) und Perylenderivate, wie das 3,4,9,10 Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA), sind Archetyp-Moleküle in der Grundlagenforschung. Sie sind thermisch sehr stabil, haben eine hoch symmetrische Struktur und sind in ihren elektronischen Eigenschaften leicht variierbar [6]. Darüber hinaus finden sie Verwendung in organischen Solarzellen [3], organischen Leuchtdioden [7] und organischen Feldeffekttransistoren [8].

Im Rahmen dieser Arbeit werden grundlegende Eigenschaften der Modellsysteme Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) und PTCDA auf einem Cu(111)-Substrat untersucht. Die Metalloberfläche bietet zunächst eine ebene Grundlage für das Wachstum der Filme, wobei die Struktur der Filme wesentlich vom Substrat bestimmt wird.

³Engl. scanning tunneling spectroscopy

⁴Engl. scanning tunneling microscope

Viele Fragen in Bezug auf die Eigenschaften π -konjugierter Moleküle an der Grenzfläche zum metallischen Substrat sind bisher unbeantwortet:

- Welcher Art ist die Wechselwirkung von Molekülen mit einem reaktiven Metalls substrat?
- Welchen Einfluss übt ein metallischer Oberflächenzustand auf die elektronischen Eigenschaften der deponierten Moleküle aus?
- Wie wirkt sich das metallische Substrat auf die intermolekulare Wechselwirkung der deponierten Moleküle aus?

Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung von CuPc mit der Cu(111)-Oberfläche wurde bei Temperaturen von etwa 10 K untersucht. Bei geringen Bedeckungen wurden hauptsächlich isolierte Moleküle charakterisiert, aber auch kurze Molekülketten und geordnete Inseln konnten charakterisiert werden. Das Kapitel 5 widmet sich diesen Untersuchungen.

PTCDA-Moleküle auf Cu(111) bei tiefen Temperaturen zeigen zwei neue Überstrukturen, welche mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie untersucht wurden. Die Ergebnisse sind im Kapitel 7 festgehalten ⁵.

Die Wechselwirkung zwischen dem Isolator NaCl und PTCDA muss bekannt sein, ehe das Salz zur Entkopplung des PTCDA-Moleküls eingesetzt werden kann. Im Kapitel 6 wird deshalb das Wachstum von PTCDA auf NaCl/Cu(111) vorgestellt. Eine Mischschicht aus dem ko-adsorbierten Akzeptor-Donor-System CuPc und PTCDA auf Cu(111) wird in Kapitel 7 präsentiert. Mittels STS bei tiefen Temperaturen werden grundlegende physikalische Prozesse zwischen den Prototyp-Molekülen und einem Metalls substrat untersucht.

⁵Die Überstrukturen von PTCDA bei tiefen Temperaturen wurden an Proben bestimmt, auf denen ebenfalls CuPc-Moleküle aufgedampft waren.

2 Grundlagen

2.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop stellt eine Variante der Rastersondenmikroskope (SPM¹) [9] dar, die in den vergangenen zwei bis drei Dekaden die Oberflächenphysik revolutioniert haben. Von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer 1982 zum ersten Mal demonstriert [10], wies das STM Möglichkeiten auf, Oberflächen bis hinunter auf die atomare Skala [11] untersuchen zu können. Weitere bedeutende Rastersondentechniken mit atomarer Auflösung, wie beispielsweise dem Rasterkraftmikroskop (AFM²) oder dem magnetic force microscope (MFM) wurden, aufbauend auf dem gleichen Konzept, entwickelt.

Allen Rastersonden-Techniken ist gemeinsam, dass die Probe mittels einer Sonde in lateraler Richtung abgerastert wird. Die Sonde ist im Idealfall eine atomar feine Spitze, die sich in einem typischen Abstand (0,5 nm - 1 nm) von der Probe befindet, so dass eine Wechselwirkung zwischen Sonde und Probe vorliegt. Zeitgleich wird ein Parameter, der für die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe charakteristisch ist, konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Spitze und Probe nachgeregelt wird. So wird Linie für Linie ein Abbild der Oberfläche als eine Fläche konstanter Wechselwirkung erhalten.

Die notwendige feinschrittige und präzise Bewegung der Spitze gelingt mit Hilfe von Piezokristallen. Diese sind polar, so dass bei einer Deformation gegensätzliche La-

¹Engl. scanning probe microscope

²Engl. atomic force microscope

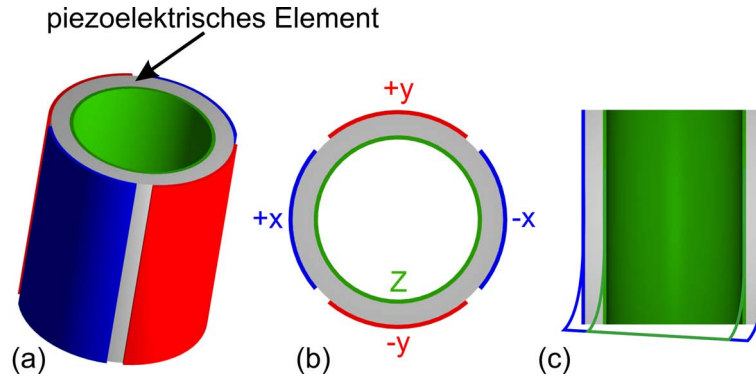


Abbildung 2.1: Röhrenpiezo in verschiedenen Ansichten

dungen an den Grenzflächen der Kristalle entstehen, die abgegriffen werden können. Umgekehrt führt das Anlegen einer Spannung zu einer Deformation des Kristalls. Je nach Beschaffenheit des Piezokristalls werden Spannungen bis zu 200 V für die Auslenkungen angelegt. Somit ist es möglich, atomar feine Strukturen abzurastern und zugleich einen Bereich von etwa eins bis fünf μm^2 zu erfassen. Eine für Rastersondenmikroskope häufig verwendete Form des Piezokristalls ist der Röhrenpiezo (siehe Abb. 2.1). Die farbigen Flächen auf dem Piezokristall, in Abb. 2.1 a), b), markieren fünf voneinander isolierte Kontaktflächen für elektrische Leitungen. Wie in b) und c) zu erkennen, werden die äußeren Elektroden differenziell gegen die Innenelektrode angesteuert, was zur Verbiegung eines der Piezoenden führt und das Rastern in XY-Ebene ermöglicht. Wird an alle Außenelektroden eine Spannung gegen den Innenkontakt angelegt, so erhält man eine Längenänderung des Piezoröhrchens in der Z-Richtung.

Im Falle des STM werden jeweils eine leitfähige Spitze und Probe mit Hilfe solcher Piezos einander angenähert, bis ein Tunnelstrom (I_T) fließt. Dieser kann auf den quantenmechanischen Tunneleffekt zurückgeführt werden und ist empfindlich vom Abstand d zwischen Spitze und Probe abhängig (siehe Abb. 2.3 a). Es gilt näherungsweise $I_T \propto e^{-2\kappa d}$ mit $\kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar}}$ und der Austrittsarbeit Φ . Eine Regelung hält während des Rasterns den Tunnelstrom konstant, indem der Abstand zwischen Spitze und Probe entsprechend geändert wird (siehe Abb. 2.2). Die Spitzenbewe-

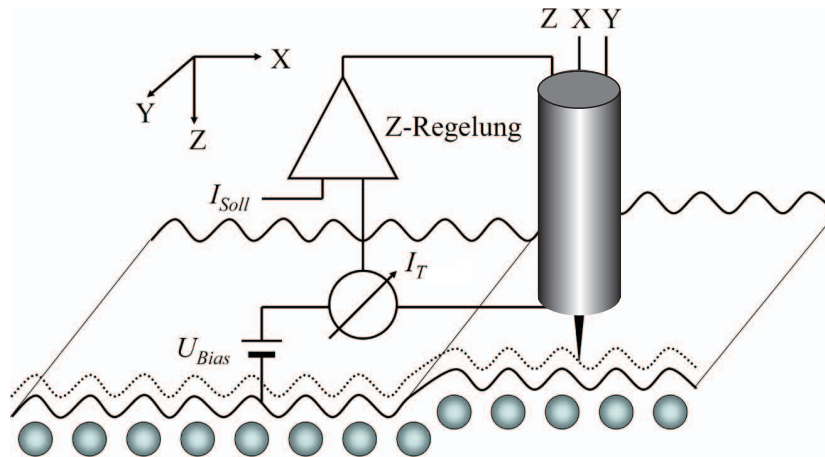


Abbildung 2.2: Messprinzip eines Rastertunnelmikroskops: Eine leitfähige Probe wird mittels eines Piezokristalls von einer leitfähigen Spitze in X- und Y-Richtung abgerastert. Zwischen diesen fließt ein Tunnelstrom I_T , der über eine Regelung konstant gehalten wird. Dies bedeutet, dass auch der Abstand zwischen Spitze und Probe konstant bleibt; es entsteht ein Abbild der Proben topographie [12].

gung folgt in erster Annäherung der Topographie der Probe und es entsteht ein Abbild der Probenoberfläche. Bei genauerer Betrachtung allerdings bilden STM-Daten nicht einfach nur die Topographie der Probe ab, sondern eine Fläche konstanter Zustandsdichte. Für die richtige Interpretation von STM-Daten ist es notwendig, die Wirkungsweise der gewählten Messparameter auf die Abbildungsentstehung zu kennen. In den nächsten beiden Unterkapiteln wird veranschaulicht, in welcher Art und Weise der Tunnelstrom von den experimentellen Bedingungen abhängt.

2.1.1 Tunneleffekt

Der Tunneleffekt wird beobachtet, wenn zwei Leiter (Probe und Spitze) auf unterschiedlichen Potenzialen in einen so geringen Abstand zueinander gebracht werden, dass sich die Wellenfunktionen beider Leiter überlappen. Es findet ein Ladungsaustausch zwischen diesen Leitern statt, der zu einem Angleichen ihrer Fermienergien E_F führt, ohne dass ein mechanischer Kontakt zwischen diesen besteht. Dieses Phänomen kann nicht mit der klassischen Physik, sondern nur mittels der Quan-

tenmechanik beschrieben werden. Eine Barriere V_0 kann mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit $|T|^2$ von einem Teilchen überwunden werden, obwohl dessen Energie E niedriger ist als die Barrierenhöhe. Für den eindimensionalen Fall kann der Transmissionskoeffizient exakt beschrieben werden:

$$T = \frac{1}{1 + \frac{(k^2 + \kappa^2)^2 \sinh(\kappa d)}{4k^2 \kappa^2}} \quad (2.1)$$

In $\kappa = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar}}$ ist die Austrittsarbeit $\Phi = V_0 - E$ enthalten. Vorausgesetzt ist die Stetigkeit der Wellenfunktionen und ihrer Ableitungen an den Rändern der Tunnelbarriere. Werden zudem große Barrierenbreiten ($\kappa d \gg 1$) angenommen, so lässt sich der Ausdruck weiter vereinfachen zu:

$$T = \frac{16k^2 \kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d} \quad (2.2)$$

Bereits der Tunneleffekt liefert also eine Erklärung für die hohe Empfindlichkeit des STM. Eine typische Austrittsarbeit von $\Phi \approx 4 - 5 \text{ eV}$ angenommen, bedeutet die exponentielle Abhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit vom Abstand der Leiter, dass eine Korrugationsänderung der Oberfläche um 1 \AA zu einer Änderung des Tunnelstroms um fast eine Größenordnung führt.

2.1.2 Tunnelstrom

Bei der Rastertunnelmikroskopie befinden sich Spitze und Probe in einem Abstand, bei dem die Elektronen die Vakuumbarriere durchtunneln können. Zudem wird eine externe Spannung U_{Bias} ³ angelegt. Somit wird dem Tunnelstrom I_T eine Vorzugsrichtung aufgeprägt (siehe auch Abb. 2.3 c)). Je nach Polarität, werden Elektronen von der Spitze in die Probe oder in die umgekehrte Richtung injiziert. In Gleichung

³Die Spannung wird in der Literatur häufig als Biasspannung bezeichnet und entsprechend in den Skizzen abgekürzt. Auch in dieser Arbeit wird sie in den Formeln und Abbildungen mit U_{Bias} bezeichnet.

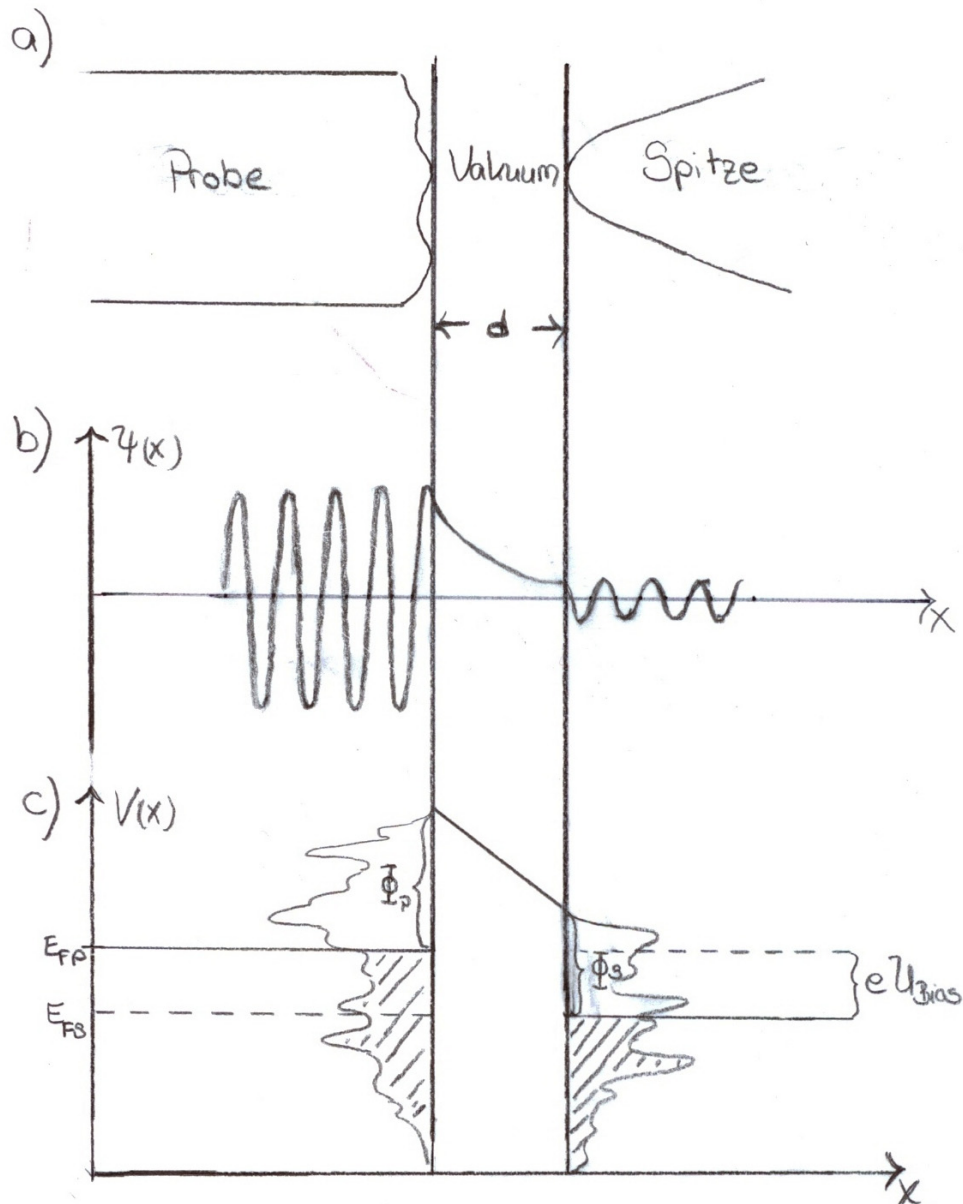


Abbildung 2.3: a) Schematische Darstellung des Tunnelkontakts, b) die Wellenfunktion eines Elektrons vor und hinter der Tunnelbarriere (eindimensional) und c) schematische Darstellung der elektronischen Zustände des Tunnelprozesses beim STM. E_{FP} : Fermienergie der Probe; E_{FS} : Fermienergie der Spitze.

2.3 wird für den Tunnelstrom über alle Zustände von Spitze μ und Probe ν aufsummiert. Es wird angenommen, dass die Energie beim Tunnelprozess erhalten bleibt⁴, d.h. es tragen nur Übergänge von Zuständen gleicher Energie zum Tunnelstrom bei, was durch die Delta-Funktion realisiert ist. $|M|^2$ ist das Betragsquadrat des Übergangsmatrixelements M und gibt, ähnlich Fermis Goldener Regel, die Übergangswahrscheinlichkeit eines Elektrons von einem Zustand μ in den Zustand ν an. Aufgrund des Pauli-Prinzips sind nur Übergänge von besetzten in unbesetzte Zustände erlaubt und ein gegenläufiger Strom muss abgezogen werden, um den Nettostrom I zu erhalten.

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu\nu} \{ [f(E_\mu) - [1 - f(E_\nu + eU_{Bias})]] - f(E_\nu + eU_{Bias})[1 - f(E_\mu)] \} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - (E_\nu + eU)) \quad (2.3)$$

- $f(E)$: $\frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$ Fermi-Funktion
- \hbar : Plancksches Wirkungsquantum
- e : Elementarladung
- δ : Deltafunktion
- k_B : Boltzmann-Konstante
- E : Energie
- E_F : Fermienergie
- T : Temperatur

Der Ausdruck lässt sich weiter vereinfachen, wenn davon ausgegangen wird, dass die Experimente bei tiefen Temperaturen stattfinden und die angelegten Tunnelspannungen klein sind, so dass nur Zustände in der Nähe E_F einen Beitrag zum Tunnelstrom leisten:

⁴In diesem Fall wird auch vom elastischen Tunneln gesprochen.

$$I \approx \frac{2\pi e U_{Bias}}{\hbar} \sum_{\mu\nu} |M|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.4)$$

Die Schwierigkeit liegt nun darin, die Transmissionswahrscheinlichkeit für den Tunnelprozess möglichst realistisch zu beschreiben. Aus der Störungstheorie erster Ordnung lässt sich das Übergangsmatrixelement herleiten. Zunächst werden die Systeme Probe und Tunnelspitze unabhängig voneinander betrachtet. Die Störung besteht darin, dass sich die Tunnelspitze ab einem Zeitpunkt t der Probe nähert.

$$M_{\mu\nu} = \langle \Psi_\nu | U_T | \Psi_\mu \rangle \quad (2.5)$$

- Ψ_ν : Wellenfunktion des Elektrons im Zustand ν
- Ψ_μ : Wellenfunktion des Elektrons im Zustand μ
- U_T : Zeitabhängiges Potenzial der Tunnelspitze

Bardeen [13] transformierte 1961 das Übergangsmatrixelement in folgende Form:

$$M_{\mu\nu} = -\frac{\hbar^2}{2m} \int_f (\Psi_\mu^* \vec{\nabla} \Psi_\nu - \Psi_\nu \vec{\nabla} \Psi_\mu^*) \vec{n} df' \quad (2.6)$$

- \vec{n} : Normalenvektor auf einer Trennfläche f zwischen Spitze und Probe

Das Matrixelement, und damit der Tunnelstrom, hängt also von den Wellenfunktionen von Spitze und Probe an der Trennfläche f ab. Darauf aufbauend wurden Theorien zur Berechnung des Tunnelstroms entwickelt [14, 15, 16]. Für die Beschreibung der Wellenfunktionen der Oberfläche werden von Tersoff und Hamann Blochwellen angenommen. Diese breiten sich in der Oberflächenebene frei aus, während sie ins Vakuum exponentiell abfallen.

$$\Psi_\nu(\vec{r}) = \Omega_S^{-\frac{1}{2}} \sum_{\vec{G}} a_{\vec{G}} e^{(-\sqrt{\kappa^2 + |\vec{k}_\parallel + \vec{G}|^2} r_\perp)} e^{i(\vec{k}_\parallel + \vec{G}) \vec{r}_\parallel} \quad (2.7)$$

- $\vec{r} = \vec{r}(\vec{r}_\parallel, r_\perp)$ Abstand vom Koordinatenursprung, mit den Komponenten parallel \vec{r}_\parallel und senkrecht r_\perp zur Oberfläche

- Ω_S : Spitzenvolumen
- \vec{G} : reziproker Gittervektor
- $\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$
- \vec{k}_{\parallel} : Komponente des Wellenvektors parallel zur Oberfläche

Ein Ansatz, die Wellenfunktion der Tunnelspitze zu beschreiben, nimmt vereinfachend Kugelsymmetrie an, d.h. es wird eine s-Wellenfunktion angenommen.

$$\Psi_{\mu} = \Omega_t^{-\frac{1}{2}} c_t \frac{\kappa R e^{\kappa R}}{\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} e^{-\kappa |\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (2.8)$$

- R: Radius der Spitze
- \vec{r}_0 : Ortsvektor zum Zentrum der Spitzenkrümmung
- \vec{G} : reziproker Gittervektor
- c_t : Normalisierungskonstante

Ist die Austrittsarbeit, die in κ enthalten ist, für Spitze und Probe gleich und der Normierungsfaktor $c_t \approx 1$, so wird ein einfacher Ausdruck für das Tunnelmatrixelement erhalten:

$$M_{\mu\nu} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \Omega_t^{-\frac{1}{2}} R e^{\kappa R} \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.9)$$

Durch Einsetzen dieses Ausdrucks in Gleichung 2.4 lässt sich der Tunnelstrom

$$I = \frac{32\pi^3 e^2 U \Phi^2 R^2 e^{2\kappa R}}{\hbar \kappa^4} D_t(E_F) \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F) \quad (2.10)$$

berechnen. Dabei wird die Zustandsdichte der Spitze $D_t(E_F)$ als konstant angenommen. Der Ausdruck in der Summe wird als lokale Zustandsdichte der Probe $\rho(\text{LDOS})^5$ am Ort der Spitze bei E_F bezeichnet.

⁵Engl. local density of states

Das STM bildet näherungsweise eine Fläche konstanter Zustandsdichte der Probe ab.

$$\rho(\vec{r}_0, E_f) = \sum_{\nu} |\Psi_{\nu}(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_f) \quad (2.11)$$

Die Theorie von Tersoff und Hamann hat jedoch Schwachpunkte. So lässt sich zum einen nicht die mit einem STM ermittelte Auflösung erklären, die im realen Experiment deutlich höher ist. Zum anderen ist es unrealistisch von einem s-Orbital für das äußerste Atom der Spitze auszugehen, da meist Spitzen aus Übergangsmetallen verwendet werden. Darauf aufbauend lieferte Chen [16] ein Modell, dass dem Experiment näher kommt. Er geht von p_z -Orbitalen bzw. d_{z^2} -Orbitalen aus. Chen erhält einen Ausdruck für den Tunnelstrom, der ebenfalls vereinfachend von einer konstanten Zustandsdichte der Spitze ausgeht aber die atomare Auflösung von Metalloberflächen zu erklären vermag, die eine sehr geringe Korrugation von $1/10 \text{ \AA}$ aufweisen.

2.1.3 Tunneln durch Adsorbate

Der Tunnelprozess durch Adsorbate, wie beispielsweise durch organische Moleküle, die Gegenstand dieser Arbeit sind, ist bis heute im Detail nicht geklärt. Es gibt allerdings theoretische Ansätze, mit denen es möglich ist, STM-Bilder von derartigen Systemen zu simulieren. Sautet und Joachim entwickelten die ESQC-Technik⁶[17, 18], deren Grundidee darin besteht, dass die Substratoberfläche, das Adsorbat, die Tunnelbarriere und der Spitzenapex ein so genanntes Supermolekül oder auch einen Nanokomplex bilden (siehe Abb. 2.4 [19]). Dieser Nanokomplex steht sowohl mit dem Kontinuum des Substrats, als auch mit dem der Spitze in Wechselwirkung. Die quasifreien Elektronen, die aus dem Volumen der Spitze oder des Substrats stammen, werden beim Übergang von dem einen Festkörper in den anderen an der Störung, dem Nanokomplex, elastisch gestreut. Das System Spitze-Adsorbat-Substrat wird in z-Richtung als unendlich angenommen, in x- und y-Richtung hingegen wird

⁶Engl. electron scattering quantum chemistry

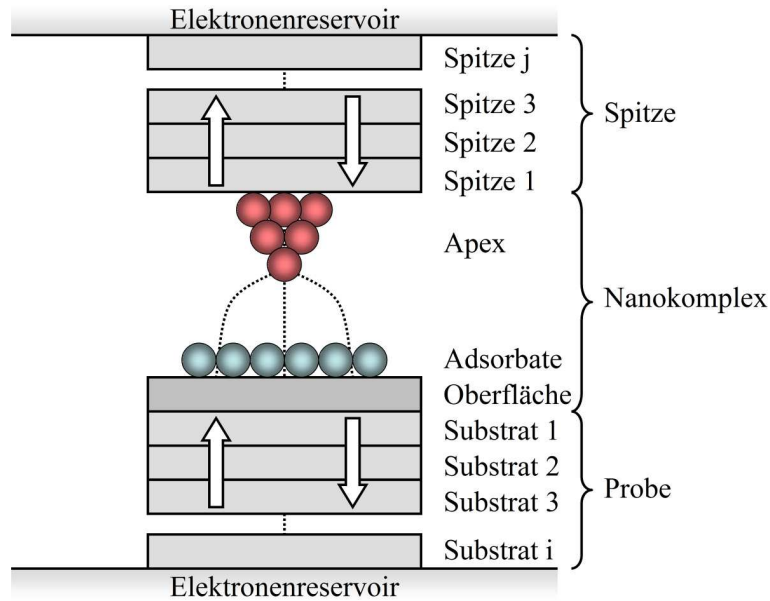


Abbildung 2.4: Schema des Tunnelprozesses durch ein Adsorbat im Bild des ESQC-Formalismus. Probenoberfläche und Spitzenapex sind gekoppelt an zwei identische Blocks, die ein unendliches Elektronenreservoir darstellen. Die Elektronen werden innerhalb des Nanokomplexes gestreut. Die Pfeile deuten verschiedene Pfade der Elektronen an [12].

es als endlich gerechnet, wobei zyklische Randbedingungen gewählt werden. Eine Streumatrix $S(E, x, y, z)$ kann für jede Position der Spitze mit der ESQC-Technik oder optional mit der Greenschen-Funktion [20] berechnet werden. Einem Elektron werden Wahrscheinlichkeitsamplituden zugeordnet, mit denen es über die Barriere transmittiert oder an ihr reflektiert wird. Interferenzerscheinungen zwischen Tunnelübergängen, die direkt von der Substratoberfläche in die Spitze stattfinden und Übergängen, die sich durch das Adsorbat ereignen, werden ebenfalls von der Streumatrix erfasst.

Die Berechnung der elektronischen Bandstruktur von Spitze und Substrat, ebenso wie die Berechnung der Orbitale, wird mit Hilfe der erweiterten Hückeltheorie durchgeführt. Zur Vereinfachung der Rechnungen wird angenommen, dass der Tunnelprozess im Wesentlichen durch die Zustände stattfindet, die am nächsten an der Fermienergie liegen. Im Falle von Molekülen sind das diskrete Zustände, die

als LUMO⁷ und HOMO⁸ bezeichnet werden und den Bandkanten von Festkörpern entsprechen. LUMO und HOMO werden anhand von Dichte-Funktional-Theorie-Rechnungen (DFT) bestimmt, die gerade für große Systeme, wie den hier verwendeten organischen Molekülen, die Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül außer Acht lassen. Diese Rechnungen liefern gerade für schwach gebundene Moleküle gute Ergebnisse, wie beispielsweise für den organischen Halbleiter PTCDA auf Au(111) [21].

2.2 Rastertunnelspektroskopie

In den vorangegangenen Abschnitten ist gezeigt worden, dass der Tunnelstrom von der elektronischen Struktur der Probe abhängig ist. Folglich kann mit dem STM die lokale elektronische Struktur analysiert also lokal aufgelöste Spektroskopie betrieben werden [22]. Diese Methode wird als Rastertunnelspektroskopie (STS)⁹ bezeichnet und bietet die Möglichkeit besetzte und unbesetzte Zustände einer Probe lokal zu studieren.

Ausgehend von Gleichung 2.3 kann die Summe näherungsweise durch ein Integral ersetzt werden:

$$I = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_{Bias}} D_P(E) D_S(E - eU_{Bias}) M(E, U_{Bias}) dE \quad (2.12)$$

- D_P : Zustandsdichte der Probe
- D_S : Zustandsdichte der Spitze

Die vereinfachten Annahmen, die in diese Betrachtungsweise eingehen, sind folgende: Die Experimente finden bei tiefen Temperaturen statt, so dass die Fermiverteilung als eine Stufenfunktion angesehen werden kann. Die Zustandsdichte der Spitze ist

⁷Engl. lowest unoccupied molecular orbital

⁸Engl. highest occupied molecular orbital

⁹Engl. scanning tunneling spectroscopy

im betrachteten Bereich konstant. Es gibt eine mittlere Übergangswahrscheinlichkeit $M(E,U)$, zu der sich die Übergangswahrscheinlichkeiten der unterschiedlichen Zustände auf beiden Seiten aufaddieren. $M(E,U)$ muss zudem unabhängig von der Verschiebung der Fermienergien durch Anlegen einer Tunnelspannung, z.B. an der Probe, sein.

Wird nun die Ableitung des Tunnelstroms nach der angelegten Spannung gebildet, so ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{dI(U_0)}{dU} = & \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_p(E_F + eU_0) D_s(E_F) M(E_F + eU_0, U_0) \\ & + \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_0} D_p(E') \left. \frac{dD_s}{dE} \right|_{E=E' - eU_0} M(E', U) dE' \\ & + \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int_{E_F}^{E_F + eU_0} D_p(E') D_s(E' - eU_0) \left. \frac{dM}{dU} \right|_{U=U_0} dE' \end{aligned} \quad (2.13)$$

Die Integrale verschwinden, wenn die Zustandsdichte der Spitze und die mittlere Übergangswahrscheinlichkeit konstant sind. Von beiden Annahmen ausgehend erhält man:

$$\frac{dI(U_0)}{dU} = \frac{2\pi e^2}{\hbar} D_P(E_F + eU_0) D_S(E_F) M \quad (2.14)$$

Hier zeigt sich, dass die Ableitung des Stroms nach der Tunnelspannung, das dI/dV -Signal,¹⁰ proportional zur Zustandsdichte der Probe ist. Im Experiment wird häufig so verfahren, dass die Tunnelspitze an einem ausgewählten Ort über der Probe angehalten und die Regelung ausgestellt wird. So kann der Abstand zwischen Spitze und Probe ebenfalls konstant gehalten werden, da die Übergangswahrscheinlichkeit von diesem abhängig ist. Anschließend wird die angelegte Spannung variiert, so dass auch Zustände erfasst werden können, die nicht an der Fermienergie liegen. Beim STS liegt E_F bei $U_{Bias} = 0$ V. Die Ableitung des Tunnelstroms nach der Spannung wird mittels

¹⁰In dieser Arbeit wird das gemessene Lock-In-Signal als dI/dV bezeichnet, da es sich im Gebiet der Rastertunnelspektroskopie eingebürgert hat. Gemeint ist aber die Ableitung des Tunnelstroms nach der Tunnelspannung U_{Bias} .

Lock-In-Technik aufgezeichnet. Dazu wird der angelegten Spannung eine Modulationsspannung in der Größenordnung bis zu 100 mV überlagert. Diese Modulation findet sich dann im Tunnelstrom wieder, die vom Lock-In-Verstärker gemessen wird. Das Verhältnis der Amplituden in I und U ergibt den Quotienten dI/dV . Man kann über eine Taylor-Entwicklung des Stroms nach der Probenspannung zeigen, dass das Lock-In-Signal näherungsweise der Ableitung des Tunnelstroms entspricht. Sei $U(t) = U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)$ die Modulation der Spannung:

$$I(U_0 + U_{mod} \cdot \cos(\omega t)) = I_0 + \underbrace{\frac{dI(U_0)}{dU} \cdot U_{mod} \cdot \cos(\omega t)}_{dI/dV\text{-Signal}} + \frac{d^2 I(U_0)}{dU^2} \cdot U_{mod}^2 \cdot \underbrace{\cos^2(\omega t)}_{\frac{1}{2}(1 + \cos(2\omega t))} + \dots \quad (2.15)$$

Der zweite Term ist proportional zum dI/dV -Signal.

2.3 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie (PES) ist eine globale Methode zur Bestimmung der chemischen Beschaffenheit einer Oberfläche und ihrer elektronischen Eigenschaften. Sie basiert auf dem äußeren Photoeffekt, für dessen Erklärung Einstein 1921 den Nobelpreis erhielt. Die Probe wird mit Licht bestrahlt. Genügt die eingebrachte Energie der einfallenden Photonen, um die Austrittsarbeit Φ_0 der Probe zu überwinden, so treten Elektronen aus der Probe aus, die dann energieselektiv von einem Energieanalysator detektiert werden können (siehe Abb. 2.5). Je nach Energie des eingefallenen Lichtquants $E = h\nu$, der Bindungsenergie des Elektrons E_B und der Austrittsarbeit der Probe, hat das herausgelöste Elektron nach dem Verlassen der Probe eine kinetische Energie E_{kin} :

$$E_{kin} = h\nu - E_B - \Phi_0 \quad (2.16)$$

Die Intensität der Photoelektronen wird anschließend im Energieanalysator in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energien bestimmt. Diese Photoelektronenintensität

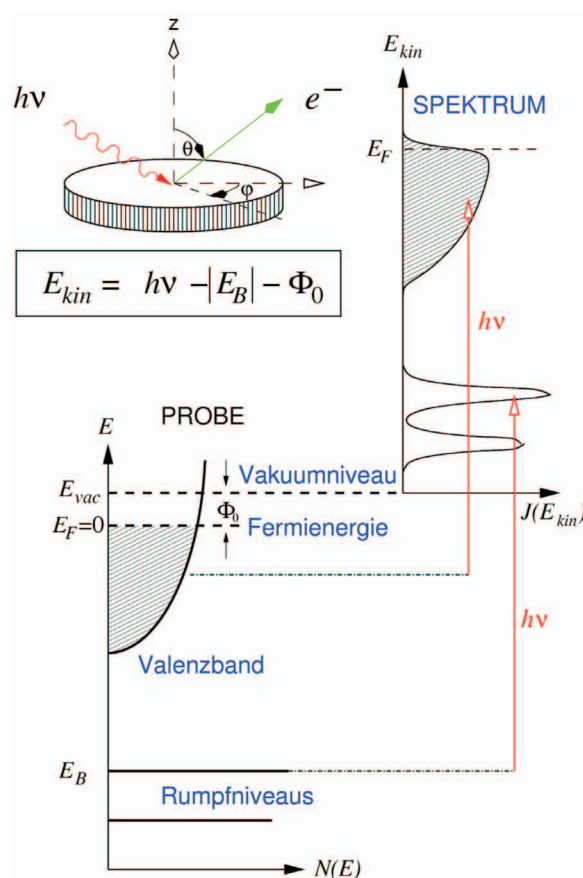


Abbildung 2.5: Energieschema des Photoemissionsprozesses

$J(E_{kin})$ entspricht in ersten Näherung der Zustandsdichte der Probe, bei der durch die obige Gleichung gegebenen Bindungsenergie. Dabei können nur die besetzten Zustände erfasst werden.¹¹. In der PES wird zwischen UPS¹² und XPS¹³ unterschieden. Das UV-Licht, mit dem die Probe beim UPS bestrahlt wird, hat Energien von 5 eV - 100 eV und dient der Untersuchung von Valenzbandelektronen. Dagegen wird die Probe beim XPS meist mit der K_{α} -Strahlung von Magnesium (1253,6 eV)

¹¹Der Vorgang ist insgesamt etwas komplexer als hier dargestellt. Beim Photoemissionsprozess wird ein Photoloch durch das fehlende Elektron zurückgelassen, dass die Energie des Systems entsprechend stark modifiziert. So können Abschirmungseffekte eines Photoloches für verschiedene organische Moleküle nachgewiesen werden [23, 24]

¹²UV-Photoelektronenspektroskopie

¹³X-Ray-Photoelektronenspektroskopie

oder mit Aluminium (1486,6 eV) bestrahlt. In dieser Arbeit werden ARUPS¹⁴-Daten präsentiert, die mit einer HeI α -Quelle (21,23 eV) durchgeführt wurden.

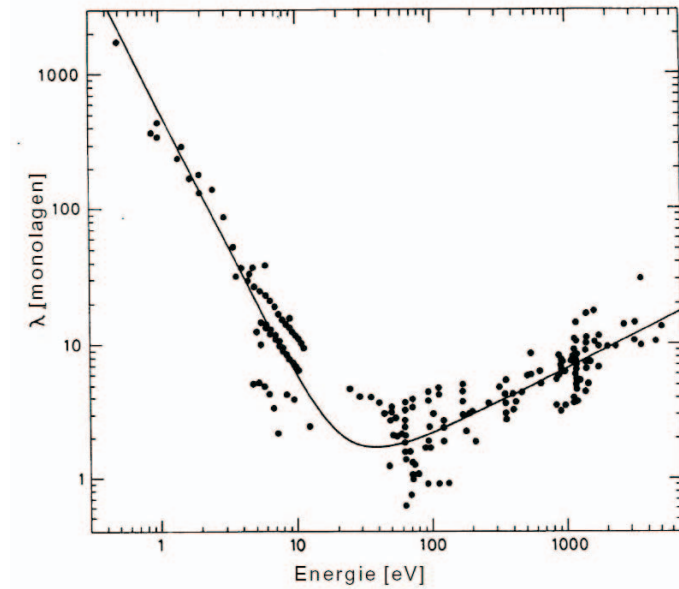


Abbildung 2.6: Universelle Kurve der mittleren inelastischen freien Weglänge über der kinetischen Energie der Elektronen aus [25].

UV-Photoelektronenspektroskopie

UPS erlaubt es, die Zustandsdichte der Valenzbandelektronen einer Probe zu untersuchen. Die Oberflächensensitivität der Methode ist durch die geringe Ausdringtiefe der Photoelektronen im Festkörper gewährleistet. Die mittlere freie Weglänge der Elektronen gegenüber der Energie ist in Abb. 2.6 in Monolagen aufgetragen. Daraus ergibt sich eine geringe Ausdringtiefe von wenigen Monolagen für die typischen kinetischen Energien beim UPS. Winkelaufgelöste UV-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht es zusätzlich die Dispersionsrelation der Valenzbandelektronen abzubilden, indem über eine Drehung der Probe oder mittels einer Mikrokanalplatte und einer CCD-Kamera der Polar- und Azimutalwinkel der Photoelektronen bestimmt wird, siehe Abb. 2.9.

¹⁴Engl. angle resolved UV photoelectronemission spectroscopy

2.4 Substrate

2.4.1 Cu(111)

Sämtliche Experimente, die dieser Arbeit zu Grunde liegen, wurden auf einem Cu(111)-Einkristall durchgeführt. Kupfer (Cu) ist ein Halbedelmetall aus der Gruppe der Übergangsmetalle und findet auf Grund seiner sehr guten Leitfähigkeitseigenschaften und des niedrigen Rohstoffpreises sehr häufig Verwendung, beispielsweise als Strom- und Wärmeleiter.

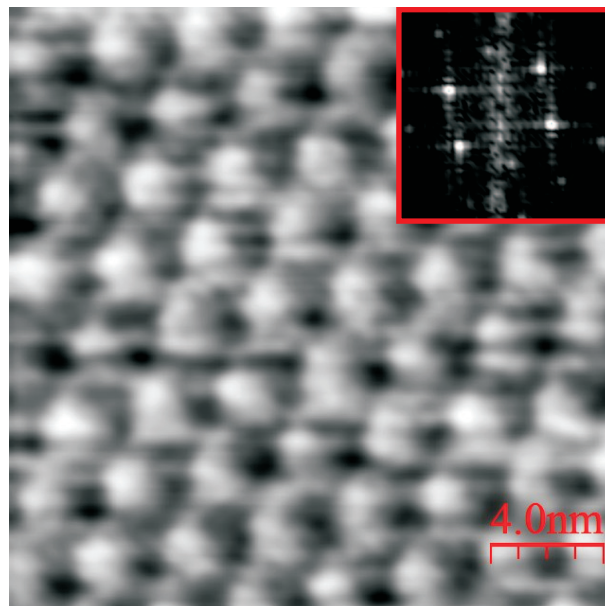


Abbildung 2.7: LT-STM-Bild der Cu(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung. Die hexagonale Struktur ist auch den FFT-Daten, die im oberen rechten Rand der Abbildung dargestellt sind, zu entnehmen. $U_{Bias} = 0,8 \text{ V}$; $I_T = 43 \text{ pA}$; $T \leq 10 \text{ K}$.

Im Festkörper bildet Kupfer eine fcc¹⁵-Kristallstruktur mit einer Gitterkonstante von $3,61 \text{ \AA}$ [18] aus, also ein kubisches Gitter, auf dessen Flächenmittelpunkten jeweils ein weiteres Atom sitzt. Der Schnitt durch die (111)-Ebene zeigt die Cu(111)-Oberfläche, eine hexagonale Struktur entsprechend mit einem Abstand nächster

¹⁵Engl. face-centred cubic

Nachbarn von 2,55 Å. Die Korrugation der Oberfläche des Cu(111)-Einkristalls ist kleiner als 0,1 Å, die Höhe einer atomaren Stufe der Cu(111)-Oberfläche beträgt 2,08 Å. In Abb. 2.7 sind ein STM-Bild und ein FFT¹⁶-Daten der Cu(111)-Oberfläche zu sehen. Die hexagonale Struktur der Oberfläche ist gut zu erkennen und dient zugleich auch zur Kalibrierung des STM.

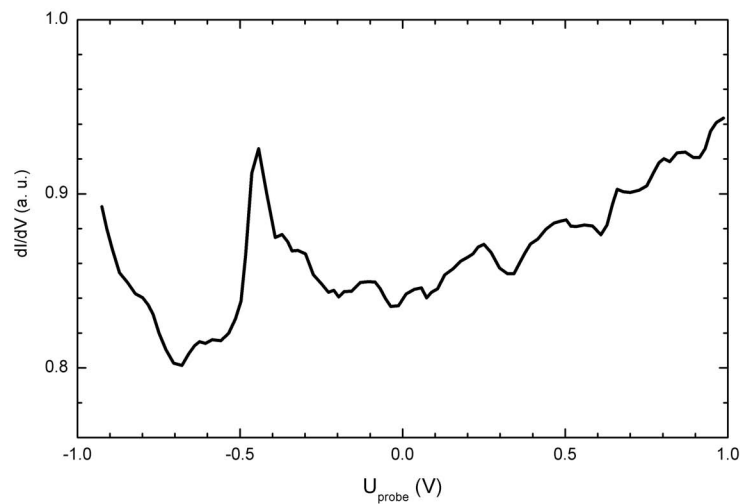


Abbildung 2.8: STS-Daten der Cu(111)-Oberfläche. Aufgetragen ist das dI/dV -Signal gegen die angelegte Spannung U_{Bias} , die an der Probe gemessen wird. Zu erkennen ist der Shockely-Oberflächenzustand, der hier bei etwa 0,45 eV unterhalb der Fermienergie einsetzt. $U_{Bias} = 0,8$ V; $I_T = 43$ pA; $T \leq 10$ K.

In Abb. 2.8 ist die differenzielle Tunnelleitfähigkeit im Intervall $[-1$ V, 1 V] der Cu(111)-Oberfläche dargestellt [26]. Der steile Anstieg des dI/dV -Signals bei einer Spannung von 0,45 eV unterhalb von E_F ist einem Oberflächenzustand zuzuordnen. Dieser liegt in der projizierten Bandlücke der Festkörperzustände. Die Elektronen sind in der Ebene parallel zur Oberfläche gebunden und ihre Wellenfunktionen klingen senkrecht zur Oberflächen exponentiell ab. Sie besitzen eine parabolische Dispersionsrelation, verhalten sich also wie ein freies Elektronengas. Dies ist, z.B.

¹⁶Engl. fast fourier transformation

anhand von ARUPS-Messungen der Oberfläche [27, 28] zu sehen (siehe Abb. 2.9).

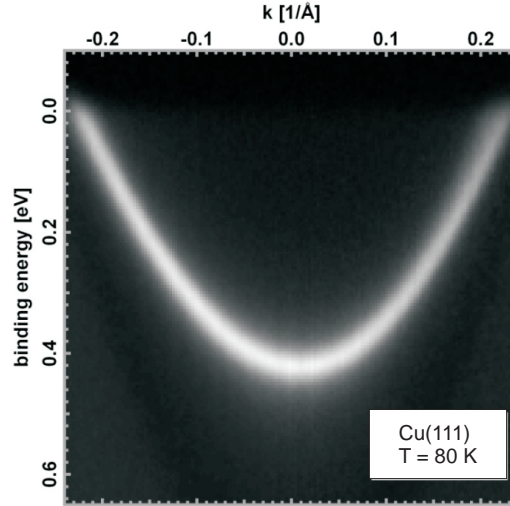


Abbildung 2.9: UPS-Spektrum der Cu(111)-Oberfläche. Zu erkennen ist die parabolische Dispersion des Oberflächenzustands. Quelle: HeI α ; T = 80 K. Die Messungen wurden an der Universität Würzburg, AG Prof. Umbach/Reinert durchgeführt.

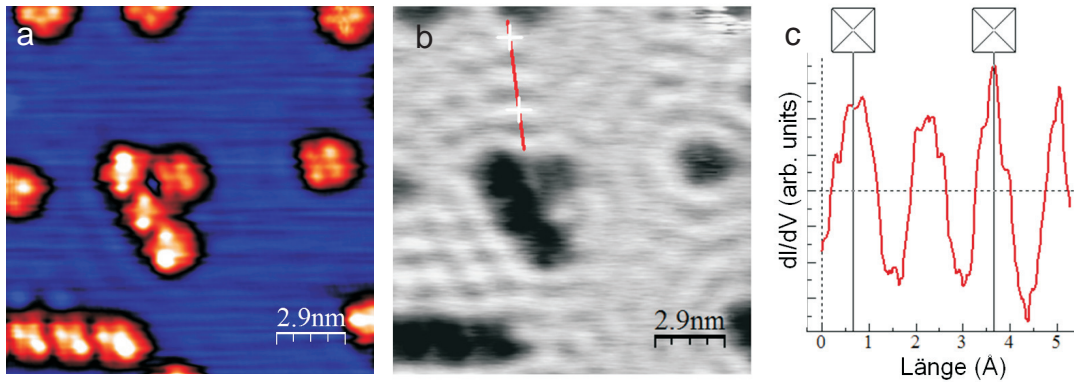


Abbildung 2.10: a) LT-STM-Bild von CuPc-Molekülen adsorbiert auf der Cu(111)-Oberfläche. b) Das simultan aufgezeichnete dI/dV-Signal bei der angelegten Spannung an der Probe. In dem Bild sind die stehenden Wellen des Oberflächenzustandes zu erkennen. c) Aus dem Linienprofil ergibt sich eine Wellenlänge von 4 Å für die Elektronen im Oberflächenzustand bei einer Energie von $U_{Bias} = 0,24$ V, $I_T = 200$ pA, $T \leq 10$ K.

Durch Streuung der Elektronen im Oberflächenzustand an Stufenkanten oder Adsorbaten kommt es zu Interferenzeffekten. Es bilden sich stehende Wellen aus [29, 30], die bei tiefen Temperaturen mit einem STM beobachtet werden können (siehe Abb. 2.10 a, b). In Abb. 2.10 a) ist die Topographie der Cu(111)-Oberfläche mit darauf adsorbierten Kupferphthalocyanin-Molekülen (CuPc) dargestellt, in b) ist das simultan aufgenommene dI/dV -Signal bei einer Spannung von 0,24 V an der Probe zu sehen. Im dI/dV -Bild sind die stehenden Wellen des Oberflächenzustandes, gestreut an den CuPc-Molekülen, sehr gut zu erkennen. Dem Linienprofil in c) ist zu entnehmen, dass die Wellenlänge bei 0,24 eV etwa 3 Å beträgt. Bei Raumtemperatur kann der Oberflächenzustand durch Thermospannungsmessungen mittels STM beobachtet werden [31].

2.4.2 Cu(111)/NaCl

Die Rastertunnelmikroskopie kann nur auf leitenden Oberflächen durchgeführt werden. Im Gegensatz dazu ist es jedoch interessant, die Eigenschaften von organischen Halbleitern auf Isolatoroberflächen zu studieren, da diese die elektronische Struktur des Adsorbats nicht so drastisch ändern, wie es bei metallischen Substraten der Fall ist. Aber schon eine dünne Isolatorschicht entkoppelt die Zustände der Adsorbate bzw. Moleküle von denen des Substrats. Daher werden Isolatorschichten, gewachsen auf Metalloberflächen [32] genutzt, um STM und STS an entkoppelten Adsorbaten anwenden zu können [33, 34, 35].

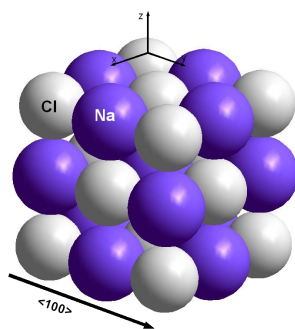


Abbildung 2.11: Hyperchem-Modell des NaCl-Festkörpers.

Ein zu diesem Zweck verwendeter Isolator ist das Kochsalz, Natriumchlorid (NaCl). Es ist ein ionischer Kristall, bestehend aus den Elementen Natrium und Chlor, deren fcc-Gitter $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ gegeneinander verschoben sind (Abb. 2.11). Die Gitterkonstante des Festkörpers beträgt $5,64 \text{ \AA}$ und der Abstand nächster Nachbarn $3,99 \text{ \AA}$ [36]. Die Stufenhöhe entspricht der halben Gitterkonstante $2,82 \text{ \AA}$.

Durch Aufdampfen abgeschiedenes NaCl, bilden sich auf Cu(111) dünne, kristalline Filme aus. Dieses System wurde bereits mit LEED,¹⁷ AFM und STM untersucht [37, 38, 39, 40]. Zunächst benetzt ein (100)-orientierter kristalliner Film, bestehend aus einer Doppellage NaCl, große Bereiche des Kupfersubstrats. Auf dieser Bilage beginnt das Inselwachstum: Kleine, rechteckige Inseln mit einer typischen Breite

¹⁷Engl. low energy electron diffraction

von etwa 20 nm - 50 nm wachsen ebenso wie die Bilage in einer (100)-Orientierung auf dem NaCl-Film. Die [001]- und [010]-Richtungen sind die unpolaren und die [011]- und [0 $\bar{1}$ 0]-Richtungen die polaren Richtungen der (100)-orientierten NaCl-Oberfläche (siehe Abb. 2.11). Die Kanten der Doppellage sind immer unpolar, während die Inseln der höheren Lagen auch polare Stufenkanten aufweisen können [38]. Mit einem STM ist es möglich, bis zu fünf atomare Lagen NaCl abzubilden. Darüber hinaus genügt die Leitfähigkeit durch die Schicht nicht, was dazu führt, dass die Spitze näher an die Probe herangefahren und im Extremfall beides zerstört wird. In Abb. 2.12 ist ein STM-Übersichtsbild von 1,5 Monolagen NaCl auf Cu(111) zu sehen. Unter einer Monolage (ML) wird die Menge eines Adsorbats verstanden, die einer Oberfläche angeboten werden muss, um diese vollständig mit einer Schicht zu bedecken, ohne dass Adsorbate übereinander liegen. Es sind freie Kupferflächen, Bereiche mit zwei Lagen NaCl und monoatomare, rechteckige Inseln in der dritten Lage zu unterscheiden. Aus der Literatur ist bekannt, dass die NaCl-Stufenhöhen auf Grund ihrer isolierenden Eigenschaften, wenn sie mit einem STM gemessen werden, nicht der geometrischen Stufenhöhe des NaCl-Gitters entsprechen. Die scheinbaren Stufenhöhen sind geringer als die geometrische Höhe und von der Anzahl der NaCl-Lagen abhängig. Mit zunehmender Anzahl der Lagen, verringert sich die scheinbare Höhe einer NaCl-Stufe im Vergleich zur tatsächlichen Höhe. Während auf Cu(311)- und Cu(111)-Substraten die Doppellage 3,2 Å (1,8 + 1,6 Å) hoch erscheint, wird die Höhe der dritten Lage mit 1,4 Å gemessen [41]. Wir messen etwa 3 Å für die Bilage und 1,5 Å für die dritte Lage. Etwa in der Mitte der NaCl-Inseln sind scheinbare Mulden zu sehen (siehe Abb. 2.12 und 2.13). Die Auswertung der Daten zeigt, dass die meisten Inseln derartige Mulden aufweisen. Bei genauer Betrachtung lässt sich erkennen, dass die atomare Ordnung der (100)-orientierten Insel erhalten ist. Demnach ist es unwahrscheinlich, dass die Stelle tatsächlich zerstört ist. Vielmehr scheint die Leitfähigkeit vermindert zu sein, was dazu führen muss, dass das STM näher an die Probe fährt, um den Strom konstant halten zu können.

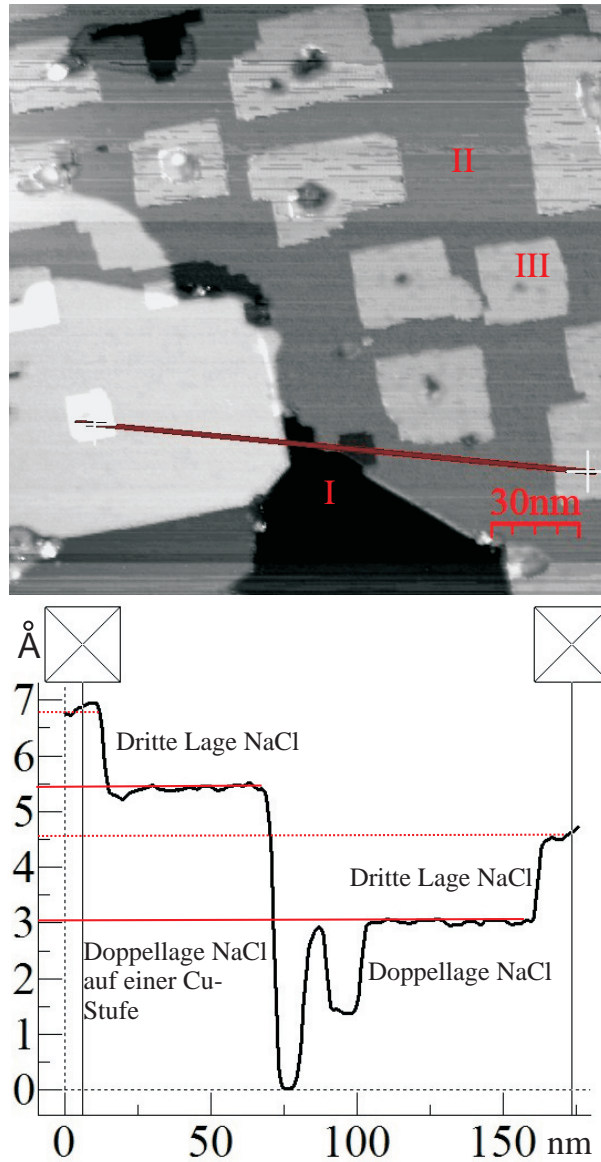


Abbildung 2.12: STM-Übersichtsbild von 1,5 ML NaCl auf Cu(111). Drei Bereiche können unterschieden werden: Mit I gekennzeichnet ist die unbedeckte Cu(111)-Oberfläche, II indiziert Bereiche mit einer Doppellage NaCl und III weist auf monoa-tomare NaCl-Inseln in der dritten Lage hin. $U_{Bias} = 4$ V; $I_T = 20$ pA. Die Spannung wurde an der Spitze angelegt.

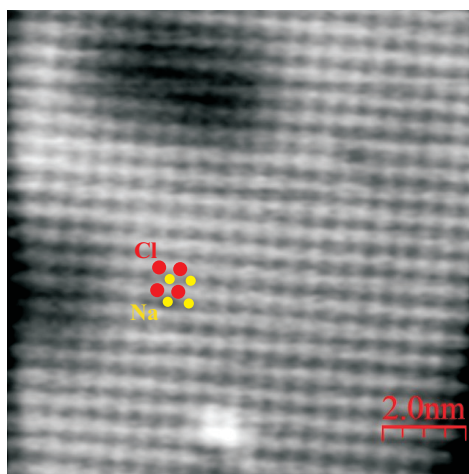


Abbildung 2.13: STM-Bild zeigt die (001)-Ebene von NaCl auf Cu(111) mit atomarer Auflösung. Die verschiedenfarbigen Punkte schematisieren die zwei verschiedenen Elemente, $U_{Bias} = 0,5 \text{ V}$; $I_T = 20 \text{ pA}$. Die Spannung liegt an der Probe an [42].

STM-Daten mit atomarer Auflösung bilden, unabhängig von der Polarität der Tunnelspannung, nur eine der beiden Atomsorten ab. Anhand von DFT-Rechnungen an dem System NaCl auf Al(100) [43] und experimentellen Ergebnissen an NaCl auf Cu(311) konnte gezeigt werden, dass das Chlor-Ion als Erhebung in STM-Daten erscheint [41]. Eine Stauchung von etwa 2% des NaCl-Gitters auf Cu(111) gegenüber der Gitterstruktur des NaCl-Festkörpers konnte anhand von LT-STM Messungen festgestellt werden [40]. In Abb. 2.13 ist ein STM Bild von der NaCl(100)-Oberfläche mit atomarer Auflösung zu sehen, wobei die Lage der Chlor- und Natrium-Ionen durch rote und gelbe Punkte markiert ist.

2.5 Moleküle

2.5.1 3,4,9,10 Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid (PTCDA)

PTCDA ist ein rotes Farbpigment mit der Summenformel $\text{C}_{24}\text{H}_8\text{O}_6$ und einer Masse von 392 amu^{18} . Es gehört zu den meist untersuchten Modellsystemen unter den

¹⁸Engl. atom mass units für atomare Masse-Einheit

organischen Halbleitern, da seine hohe thermische Stabilität [44] und einfache, planare Struktur mit D_{2h} -Symmetrie die experimentelle und theoretische Handhabung erleichtert. Mit den van der Waals Radien misst seine Ausdehnung $1,42 \text{ nm} \times 0,92 \text{ nm}$. An den gegenüberliegenden, kurzen Seiten des Perylenkerns sind jeweils Anhydrid-Gruppen angeordnet (Abb. 2.14). Auf Grund der hohen Elektronegativität der Sauerstoff-Atome bilden sich negative Teilladungen an den Sauerstoffenden des Moleküls aus. An den Wasserstoffenden des Perylenkerns bleibt eine positive Teilladung zurück, so dass das PTCDA Molekül eine inhomogene Ladungsverteilung aufweist. Das mit Hyperchem berechnete elektrostatische Potential des Moleküls ist in Abb. 2.14 zu sehen. Dieses bestimmt maßgeblich die Anordnung der Moleküle im Festkörper und auf flachen Substraten.

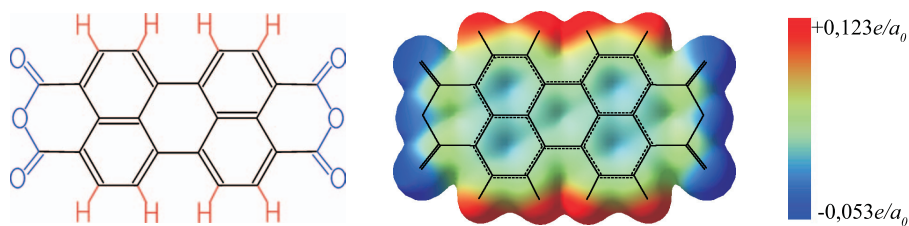


Abbildung 2.14: Links: Strukturformel und rechts das elektrostatische Potenzial von PTCDA, berechnet mit Hyperchem. Die Einheit e/a_0 bezieht sich auf die Elementarladung e und den Bohrschen Atomradius a_0 .

Zwei Modifikationen des PTCDA-Festkörperkristalls sind bekannt, die α - und die β -Modifikation, wobei die Moleküle in der $[102]$ -Ebene jeweils in einer Herringbone-Struktur angeordnet sind. Diese Bezeichnung kommt aus dem Englischen und beschreibt das an Fischgräten erinnernde Muster, das durch die Ordnung der Moleküle innerhalb der $[102]$ -Ebene entsteht (siehe dazu auch Abb. 2.16). Die beiden Modifikationen unterscheiden sich im Wesentlichen in ihrer Stapelfolge senkrecht zur $[102]$ -Ebene. Während die α -Phase bezüglich der $[102]$ -Ebene entlang der langen Einheitszellenseite verschoben ist, zeigt die β -Phase eine Verschiebung entlang der kurzen Einheitszellenseite. Der Tabelle 2.1 sind die genauen kristallographischen Daten zu entnehmen.

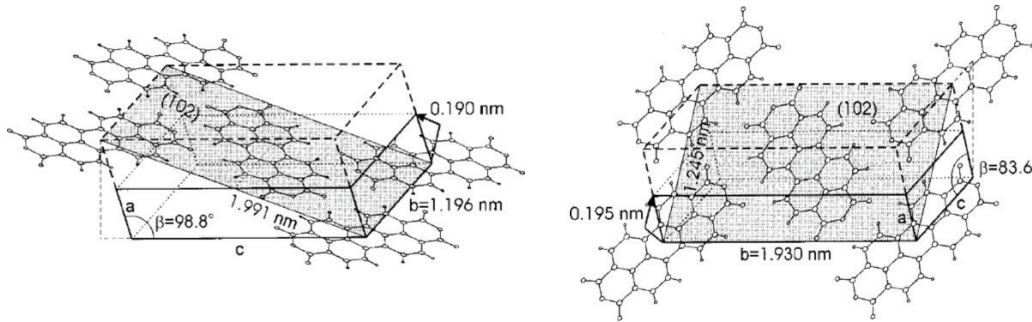


Abbildung 2.15: Kristallstrukturen von PTCDA: α - und β - Modifikation der [102]-Ebene [45].

	α -Phase	β -Phase
a [nm]	0,374	0,378
b [nm]	1,196	1,930
c [nm]	1,734	1,077
β [°]	98,8	83,6
a* der (102)-Ebene [nm]	1,196	1,930
b* der (102)-Ebene [nm]	1,991	1,245
Abstand zweier (102)-Ebenen [nm]	0,322	0,325
Versatz zweier (102)-Ebenen [nm]	0,190	0,195

Tabelle 2.1: Kristallographische Daten für kristallines PTCDA in α - und β - Modifikation [46]. Die Bezeichnungen stimmen mit den Angaben in der Abb. 2.15 überein.

Zahlreiche Strukturanalysen von PTCDA auf metallischen und halbleitenden Oberflächen haben gezeigt, dass sich die Herringbone-Struktur des Festkörpers auf vielen flachen Substraten schon in Submonolagenbereichen ausbildet [50, 51, 52, 53, 54, 55, 56]. Für höhere Bedeckungen konnte in unserer Arbeitsgruppe gezeigt werden, dass sich auf Au(111), Cu(111) und Cu(110) festkörperähnliche Kristallite ausbilden, die allerdings von den bekannten α - und β -Modifikationen in ihrer Stapelfolge abweichen können [57]. Im Gegensatz zu metallischen und halbleitenden Oberflächen werden Isolatoroberflächen nicht von einer großflächigen PTCDA-Monolage benetzt. Anstelle des üblichen Stranski-Krastanov-Wachstums liegt auf Isolatoren

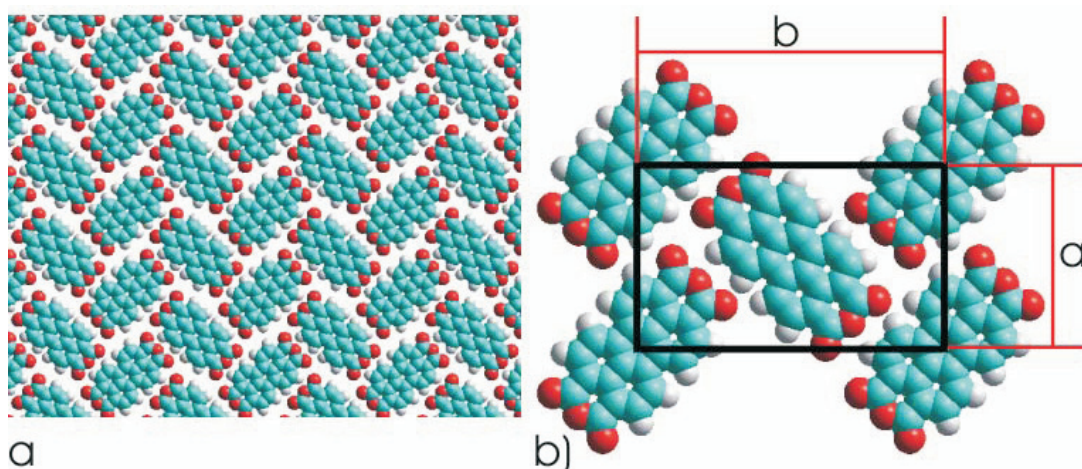


Abbildung 2.16: -

Ebene des Festkörperkristalls]a) Herringbone-Struktur der PTCDA-Moleküle der [102]-Ebene eines PTCDA-Festkörperkristalls, in der α -Modifikation. b) Einheitszelle der Herringbone-Struktur mit $a=1,196\text{nm}$, $b=1,991\text{nm}$ [47].

Volmer-Weber-Wachstum vor [58, 59].

Im Perylenkern des PTCDA-Moleküls erstreckt sich ein delokalisiertes π -Elektronensystem, das sowohl die Wechselwirkung des PTCDA zu den meisten Substraten als auch die Leitfähigkeit zwischen PTCDA-Schichten anhand von π -Bindungen definiert. Je nach Reaktivität des Substrats lässt sich PTCDA physisorbiert oder chemisorbiert vorfinden. Vergleichende UPS-Messungen an PTCDA auf Gold, Silber und Kupfer (111)-Oberflächen zeigen, dass die Wechselwirkung von Gold über Silber zu Kupfer zunimmt. Auf Ag(111) und Cu(111) findet ein Ladungstransfer zwischen Substrat und PTCDA statt, so dass das LUMO des freien PTCDA-Moleküls gefüllt und daher unter E_F lokalisiert ist. In Abb. 2.17 sind UPS-Messungen von PTCDA auf Cu(111) a),b) und die berechnete Lage der Orbitalenergien relativ zum Vakuumlevel eines freien PTCDA-Moleküls in c) dargestellt [49]. Demnach liegt das LUMO auf Cu(111), das als F-LUMO¹⁹ bezeichnet wird bei -0,8 eV unterhalb von E_F und das HOMO bei -2,55 eV [48].

¹⁹Engl. former LUMO

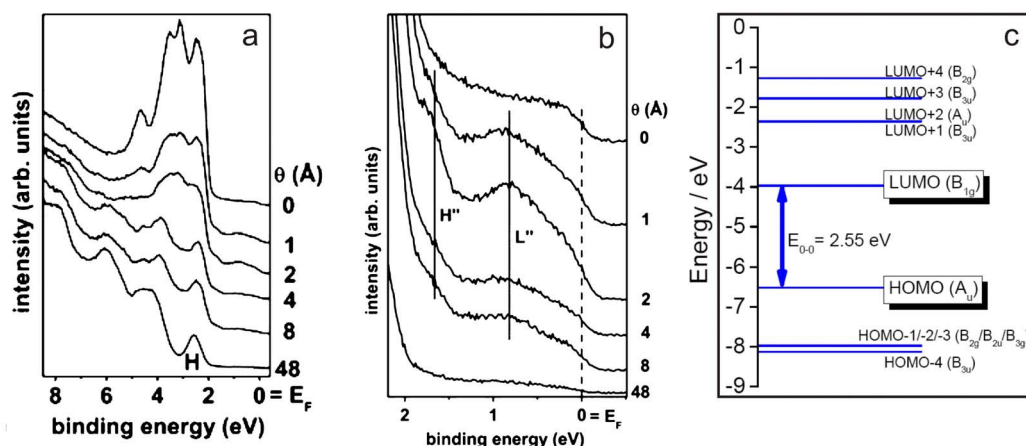


Abbildung 2.17: a) und b) Bedeckungsabhängige UPS-Spektren von PTCDA auf Cu(111) [48]. Verwendet wurde He_α -Strahlung unter einem Emissionswinkel von 24° . H'' und L'' markieren HOMO und LUMO am Interface. c) Berechnete Orbitalenergien von PTCDA in der Gasphase, verwendet wurde Gaussian '98 B3LYP/6-31G(d) (aus [49]).

2.5.2 Kupfer-Phthalocyanin (CuPc)

Metall-Phthalocyanine wie das Kupfer-Phthalocyanin (CuPc) sind, ähnlich wie das PTCDA, sehr beliebte Modellsysteme zum Studium organischer Halbleiter. Eine Besonderheit der Metall-Phthalocyanine ist die einfache Substituierbarkeit des Metallkomplexes; jedes zweiwertige Metallion kann eingebaut werden. CuPc ist ein industriell verwendeter blauer Farbstoff. Auch hier erlaubt die hohe thermische Stabilität des Moleküls *in situ* Untersuchungen im UHV durch Vakuumsublimation [60]. Es hat die Summenformel $\text{C}_{32}\text{N}_8\text{H}_{16}\text{Cu}$ und daher eine Masse von 575 amu bzw. 577 amu, je nachdem welches Kupferisotop eingebaut ist. Der Abb. 2.18 sind die Struktur und das elektrostatische Potenzial des Moleküls zu entnehmen. CuPc ist planar und hat im Kern ein Gerüst aus vier Pyrrolringen, die über Stickstoffbrücken miteinander verbunden sind. Um den Pyrrolring befinden sich vier Benzolringe, die jeweils über zwei C-C-Bindungen angebunden sind. Insgesamt ergibt sich in der Gasphase eine D_{4h} -Symmetrie für das CuPc. Die hohe Symmetrie vereinfacht DFT-

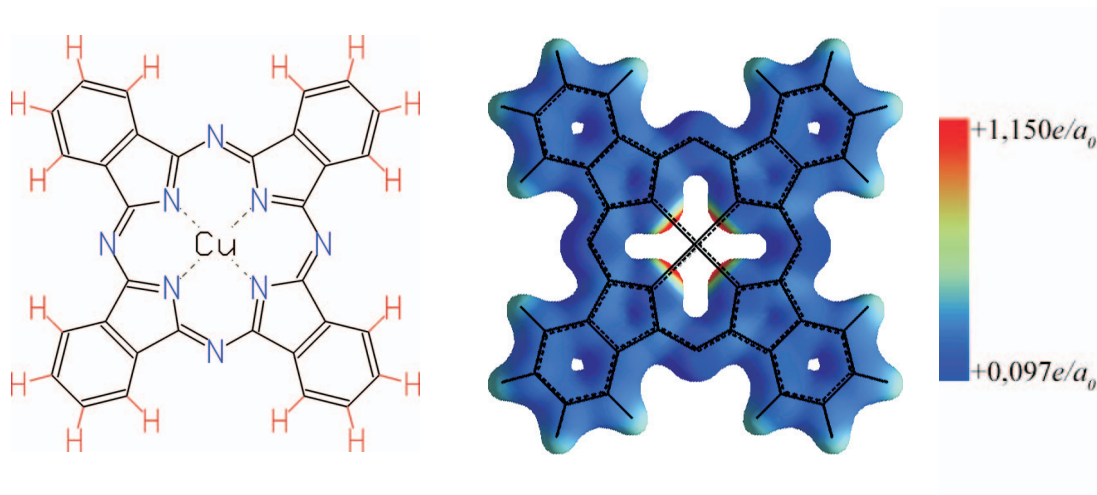


Abbildung 2.18: Links: Strukturformel und rechts das elektrostatische Potenzial von CuPc berechnet mit Hyperchem. Die Einheit e/a_0 bezieht sich auf die Elementarladung e und den Bohrschen Atomradius a_0 [12].

Rechnungen, für die man nur noch ein Viertel der Elektronen des Moleküls effektiv berücksichtigt werden müssen. Der Abstand zwischen den äußersten Punkten zweier gegenüber liegender Arme wurde durch röntgenspektroskopische Messungen auf 1,73 nm bestimmt [61]. Abgesehen von den Stickstoffen, die auf Grund ihrer Elektronegativität Elektronen aus dem Gerüst ziehen, weist das CuPc eine homogene Ladungsverteilung auf.

	α -Phase	β -Phase
a [nm]	2,592	1,960
b [nm]	0,379	0,479
c [nm]	2,392	1,460
β [°]	90,4	120,6
Moleküle/Einheitszelle	4	2
Raumgruppe	$C2/C$	$P2_1/a$

Tabelle 2.2: Kristallografische Daten der beiden häufigsten CuPc-Modifikationen [62].

Kristallographisch sind sieben verschiedene Strukturen von CuPc-Festkörperkristallen bekannt, die sich in der Anordnung der Moleküle unterscheiden [63]. Die α - und die β -Modifikation treten dabei am häufigsten auf. Die kristallographischen Daten der beiden häufigsten CuPc-Modifikationen sind in Tab. 2.2 aufgestellt.

Die Wechselwirkung von CuPc mit verschiedenen Substraten wurde bereits in der Vergangenheit intensiv studiert. Das Wachstum von CuPc auf Cu(111) wurde von Buchholz und Somorjai erstmals mittels Beugung niederenergetischer Elektronen analysiert [62]. Sie konnten zeigen, dass die Monolage eine andere Überstruktur als die Multilage aufzeigt. Die Ergebnisse sind in der Tab. 2.3 zusammengefasst.

	Monolage	Multilage
a [nm]	$1,26 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,05$
b [nm]	$1,26 \pm 0,05$	$1,12 \pm 0,05$
γ [°]	85	90
δ [°]	8	6

Tabelle 2.3: Einheitszellen von CuPc auf Cu(111) bestimmt mit LEED [62]. Zwischen den beiden Vektoren \vec{a} und \vec{b} ist. Der Winkel γ eingeschlossen, der Winkel δ bezieht sich auf die $(\bar{1}10)$ -Richtung des Substrates.

Einzelne CuPc-Moleküle auf einer polykristallinen Silberoberfläche konnten bereits 1987 mittels STM abgebildet werden. *Gimzewski et al.* präsentierten die ersten STM-Daten von einzelnen CuPc-Molekülen auf polykristallinem Silber [64]. Die ersten hochauflösten STM-Daten von CuPc auf Cu(100) zeigten eine vierzählige Symmetrie [65]. Die Bezeichnung n-zählige-Symmetrie wird im Rahmen dieser Arbeit als Synonym für eine C_{nv} -Symmetrie verwendet. Das bedeutet, dass n Spiegelebenen und n äquivalente Adsorptionsplätze bei einer Drehung von 360° um das Adsorbatszentrum existieren.

Submonolagenbedeckungen von CuPc auf flachen metallischen Oberflächen können bei Raumtemperatur mittels STM nicht abgebildet werden, da die Moleküle

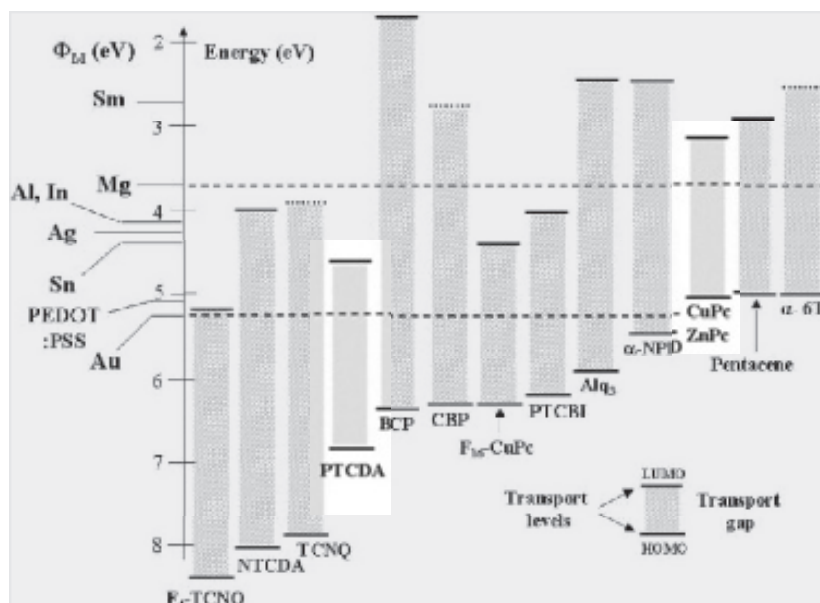


Abbildung 2.19: Energetische Lage der HOMO-LUMO-Bandlücke ausgewählter organischer Halbleiter im Vergleich zur Austrittsarbeit verschiedener Metalle. Der Nullpunkt wird durch das gemeinsame Vakuumniveau festgelegt [66].

sehr mobil sind. Geschlossene Lagen hingegen wurden beispielsweise auf Au(111) [67] oder Ag(111) [68] charakterisiert. Auf Ag(111) konnte für die Monolage eine rechtwinklige und eine schiefwinklige Überstruktur bestimmt und IV-Spektren präsentiert werden. STM- und STS-Messungen wurden an einer Multilage CuPc auf Au(111) durchgeführt [69]. Aktuelle LT-STM-Messungen zeigen, dass das Heizen von CuPc-Molekülen auf einer Ag(111)-Oberfläche zu dendritartigen CuPc-Ketten führt [70]. In unserer Arbeitsgruppe wurde gezeigt, dass einzelne CuPc-Moleküle auf C₆₀-Inseln rotieren [71]. Die Erklärung gelang *Fendrich et al.* mit Hilfe von Force-Field Rechnungen [72]. Die Rotation des CuPc-Moleküls entspricht den Sprüngen zwischen sechs Adsorptionsplätzen auf dem C₆₀-Gitter. Eine Mischschicht von CuPc und CoPc auf Au(111) wurde von *Hipps et al.* untersucht, wobei die beiden Molekülsorten anhand der unterschiedlichen Elektronendichten der Metallkomplexe auseinander gehalten werden konnten [73]. Während CuPc und CoPc zufällig auf der Probe verteilt sind, konnten hochgeordnete Mischphasen von CuPc und PTCDA in

unserer Arbeitsgruppe präpariert und charakterisiert werden [74].

Das CuPc-Molekül gehört, ebenso wie das PTCDA, zu den π -konjugierten Molekülsystemen, wobei das π -Elektronensystem sich beim CuPc über das Pyrrol-Benzolringsystem erstreckt. Der Metallkomplex im Zentrum ist elektronisch separiert.

Die Lage der HOMO-LUMO-Bandlücke kann der Abb. 2.19 entnommen werden, die aus *Kahn et al.* [66] entnommen ist. Sie messen eine optische Bandlücke des CuPc von 1,6 eV [75], die Transportbandlücke wird mit 2,2 eV angegeben [76].

3 Experimenteller Aufbau

Soll eine wohldefinierte Oberfläche auf atomarer Skala untersucht werden, so muss diese im Ultrahochvakuum (UHV) präpariert und analysiert werden. An Luft würden sich die Eigenschaften der Oberfläche verändern, indem sie z.B. Wasser oder Staub kontaminiert wird. Aus diesem Grund wurden alle Experimente, die im Rahmen dieser Arbeit diskutiert werden, im UHV durchgeführt. Als UHV wird eine Umgebung bezeichnet, die einen Restgasdruck kleiner als 10^{-7} mbar hat. In Abb. 3.1 ist eine schematische Darstellung der UHV-Anlage mit den Ventilen und Pumpen abgebildet. Die genaue Funktionsweise der verschiedenen Vakuumpumpen kann u.a. in [77] nachgelesen werden. Noch niedrigere Drücke können erreicht werden, wenn die gesamte Anlage auf etwa 150° C geheizt wird, so dass das Wasser an den Kammerwänden desorbiert. Die UHV-Anlage erreicht so einen Enddruck besser als 2×10^{-10} mbar, bei dem die Experimente durchgeführt wurden. Die Anlage kann in zwei Einheiten unterteilt werden:

1. Die ESCA¹-Anlage ist eine kommerziell erwerbzbare UHV-Anlage bestehend aus einer Präparationskammer und einer Analysekammer, die mit oberflächensensitiven Elektronenspektroskopie-Analysemethoden zur chemischen Charakterisierung von Proben ausgestattet ist.
2. Die STM-Kammer, die mit der ESCA-Anlage verbunden ist. Die Proben können nach der Präparation und Charakterisierung in der ESCA-Anlage *in situ* ins STM transferiert und untersucht werden, ohne dass die Probe das Vakuum verlassen muss. Über eine Schleuse an der STM-Kammer können zudem Proben und STM-Spitzen

¹engl. electron spectroscopy for chemical analysis

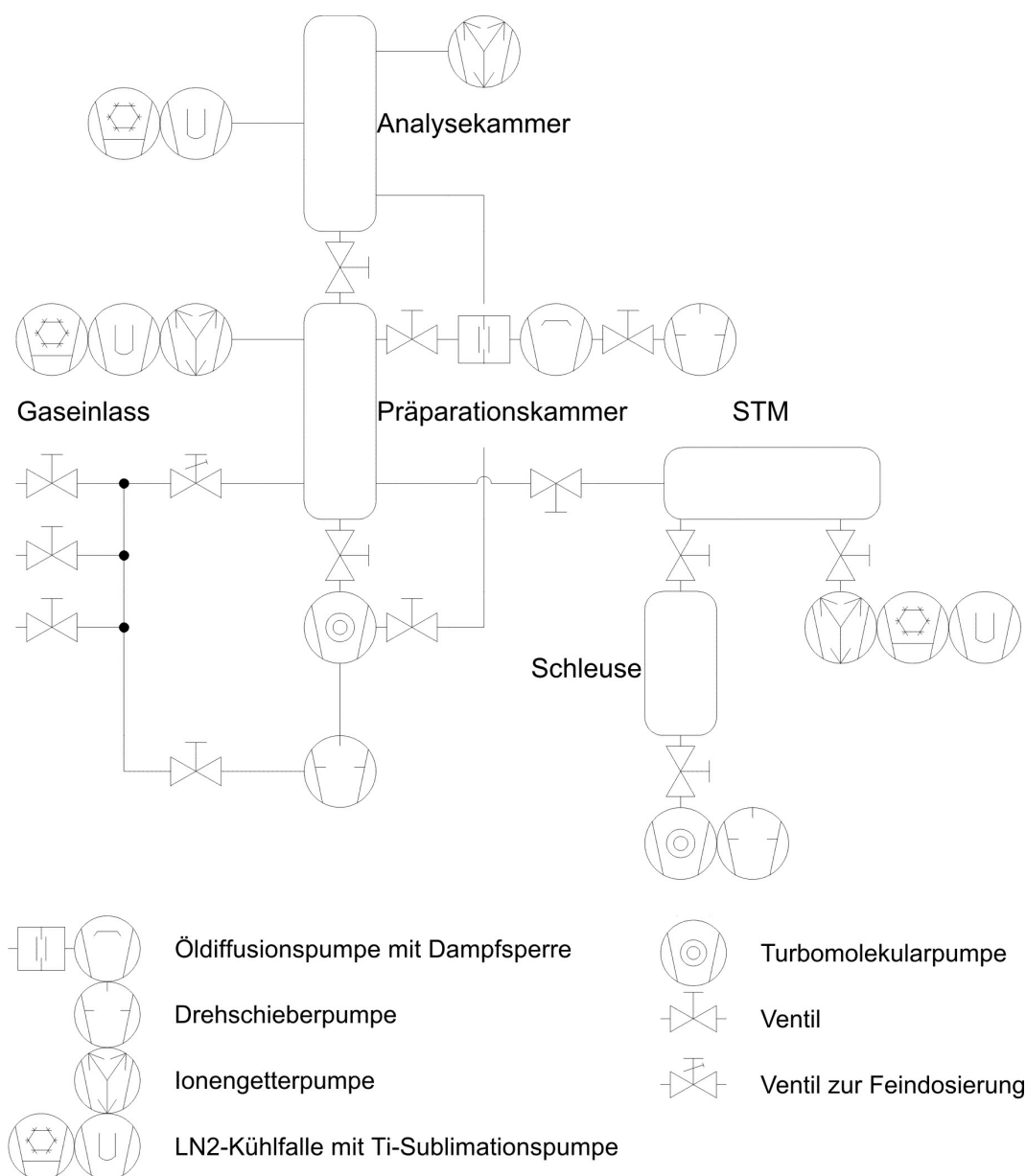


Abbildung 3.1: Schema der UHV-Anlage. Abgebildet sind die Kammern mit den zugehörigen Pumpen und Ventilen.

ein- und ausgeschleust werden.

3.1 Die ESCA-Anlage

Die ESCA-Anlage von Vacuum Generators (VG) stammt aus dem Jahr 1987. Ihre einzelnen Kammern sind durch Ventile getrennt und können so unabhängig voneinander betrieben werden.

3.1.1 Die Präparationskammer

In der Präparationskammer können die Proben gereinigt und beschichtet werden. Zur Beseitigung unerwünschter Adsorbate von der Probe steht eine Ionenkanone zur Verfügung. Über einen Gaseinlass wird Argongas in die Kammer eingelassen, ionisiert und mit etwa 1,5 kV auf die Probe beschleunigt. Durch das Bombardement der Probe mit Ar-Ionen werden die obersten Lagen der Probe abgetragen. So ist es möglich auch Adsorbate zu entfernen, die so stark mit der Oberfläche wechselwirken, dass sie durch einfaches Heizen nicht von ihr gelöst werden können. Diese Reinigungsmethode wird, aus dem Englischen abgeleitet, als Ionenätzen der Sputtering bezeichnet.

Die Oberfläche wird durch den Beschuss mit Ionen aufgeraut und muss anschließend wieder ausgeheilt werden, um die ursprüngliche flache und kristalline Struktur ausbilden zu können. Dazu ist am Manipulator, der in Abb. 3.2 dargestellt ist, ein Heizmechanismus angebracht. Die Probe wird bis knapp unter die Schmelztemperatur geheizt. Die zugeführte kinetische Energie ermöglicht ausreichende Mobilität der Atome der Oberfläche, so dass die Unebenheiten ausgeglichen werden können und wieder eine flache, geordnete Oberfläche entsteht.

Drei Molekülöfen mit insgesamt acht Tiegeln, aus denen Moleküle verdampft werden können, sind an der Präparationskammer differenziell abpumpbar angebracht. Die Moleküle selbst befinden sich in Pulverform in Quarztiegeln, die jeweils einem Heizfilament geheizt werden (siehe Abb. 3.3). Ist die Sublimationstemperatur der Mole-

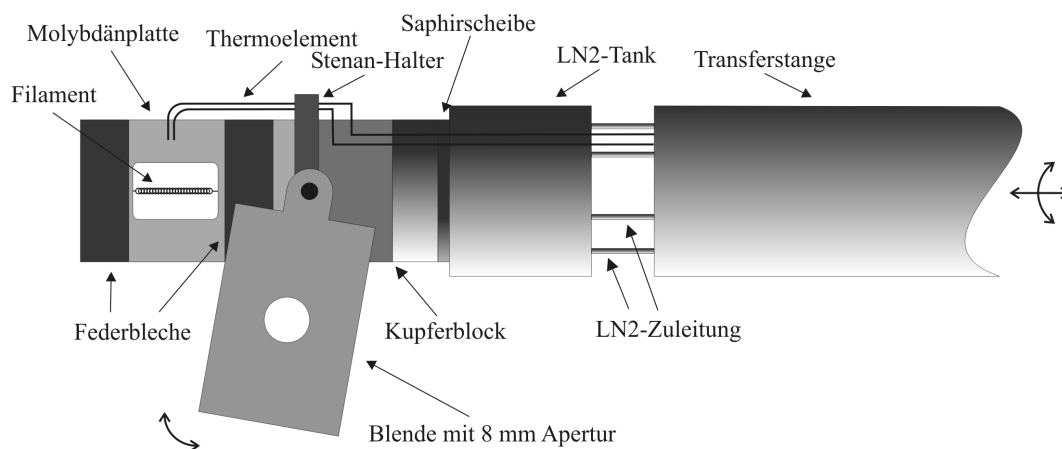


Abbildung 3.2: Zeichnung des Manipulatorkopfes an der ESCA. Eine Heizung ermöglicht es, die Probe auf ca. 1000°C zu heizen. Durch eine Stickstoffkühlung kann die Probe zudem bis zu -200°C gekühlt werden [78].

kühle erreicht, verdampfen diese und können auf der Oberfläche abgeschieden werden. Durch die Anordnung mehrerer Öfen können u.a. verschiedene Moleküle gleichzeitig auf die Probe aufgedampft werden.

Die Aufdampftrate zur Mengenkali­brierung wird mit einem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt, das so an die Kammer angebracht ist, dass sämtliche Molekülstrahlen aus den Öfen das Spektrometer treffen. Das Quadrupolmassenspektrometer kann Massen bis 2048 amu detektieren und eignet sich damit gut zur Identifizierung der Moleküle, die typischerweise Massen zwischen 300 amu und 1000 amu haben. Schwerere Moleküle können häufig nicht durch Vakuum­evaporation präpariert werden.

3.1.2 Die Analysekammer

An der Analysekammer sind eine LEED²-Apparatur, ein energieauflösender Halbkugelanalysator mit drei Channeltrons zur Detektion von Elektronen und zwei Lichtquellen für die Photoelektronenspektroskopie angebracht.

²engl. low energy electron diffraction

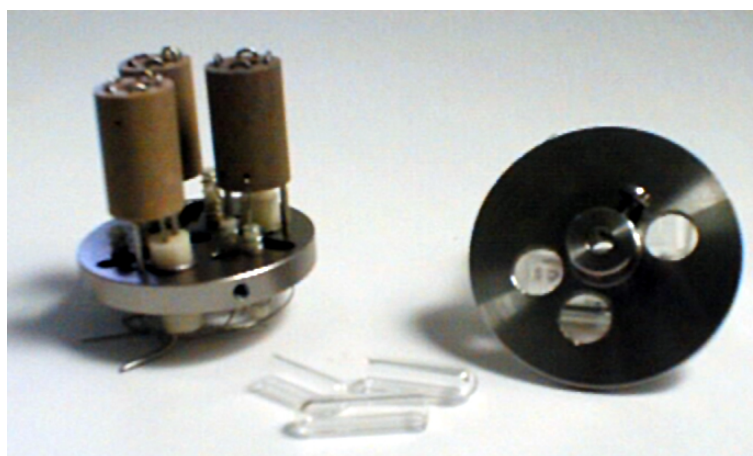


Abbildung 3.3: Foto eines dreifachen Molekülofens. Aus den Quarztiegeln werden die Moleküle verdampft. Die Blende ermöglicht es die Tiegel selektiv zu öffnen, aus [78].

Mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) kann die Oberflächenstruktur der Probe im k -Raum abgebildet werden. Die Probe wird mit einem Elektronenstrahl (5 eV - 200 eV) bestrahlt. Die Elektronen werden abhängig von der Probenstruktur in charakteristischer Weise gebeugt und das Beugungsbild auf einem fluoreszierenden Schirm abgebildet. Es gibt das reziproke Gitter der Probe wieder. Durch die niedrigen Elektronenenergien ist die Eindringtiefe in die Probe auf wenige Atomlagen beschränkt und die Methode damit oberflächensensitiv.

Für die Photoelektronenspektroskopie stehen an der ESCA zwei Lichtquellen zur Verfügung. Eine UV-Lampe für UPS zur Untersuchung der Valenzbänder und eine Röntgenröhre für XPS zur Analyse der Rumpfstände der Probe. Durch die Photonen werden Elektronen aus der Probe herausgelöst, die dann im Analysator energieselektiv auf die Channeltrons abgebildet und detektiert werden können. Detailliertere Beschreibungen der ESCA-Anlage und der Methoden, die sie zur Verfügung stellt, findet man in [53, 79, 80].

3.2 Die STMs

Die Daten in dieser Arbeit wurden mit zwei verschiedenen STMs gemessen. Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde ein LT-STM aufgebaut, das daraufhin optimiert wurde, STS-Messungen durchzuführen. Das neue LT-STM samt der Kammer wurden so konzipiert, dass die STM-Kammern inklusive STM an der Anlage einfach ausgetauscht werden konnten.

3.2.1 Das Konstanzer STM

Mit dem 'Konstanzer' Raumtemperatur-STM wurden die Experimente aus Kapitel 6 durchgeführt. Es wurde in Konstanz von Prof. R. Möller entwickelt und bezieht seinen Namen aus diesem Zusammenhang. Es ist sehr kompakt konstruiert, um eine hohe Stabilität zu gewährleisten. Die gesamte STM-Kammer sitzt auf pneumatischen Füßen und ist somit von Gebäudeschwingungen und Trittschall entkoppelt. Ein Foto des STMs ist in Abb. 3.5 zu sehen. Zur weiteren Schwingungsdämpfung ist die Piezoeinheit auf Vitonplatten gelagert. Das STM ermöglicht Proben wie auch Spitzenwechsel *in situ*.

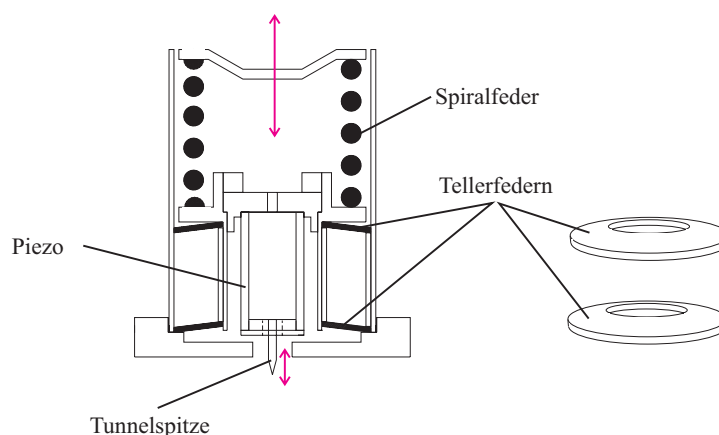


Abbildung 3.4: Skizze des STM-Feintriebs: Die Einstellschraube (nicht gezeigt) drückt auf ein System bestehend aus einer Spiralfeder und zwei Tellerfedern. Aus [12]

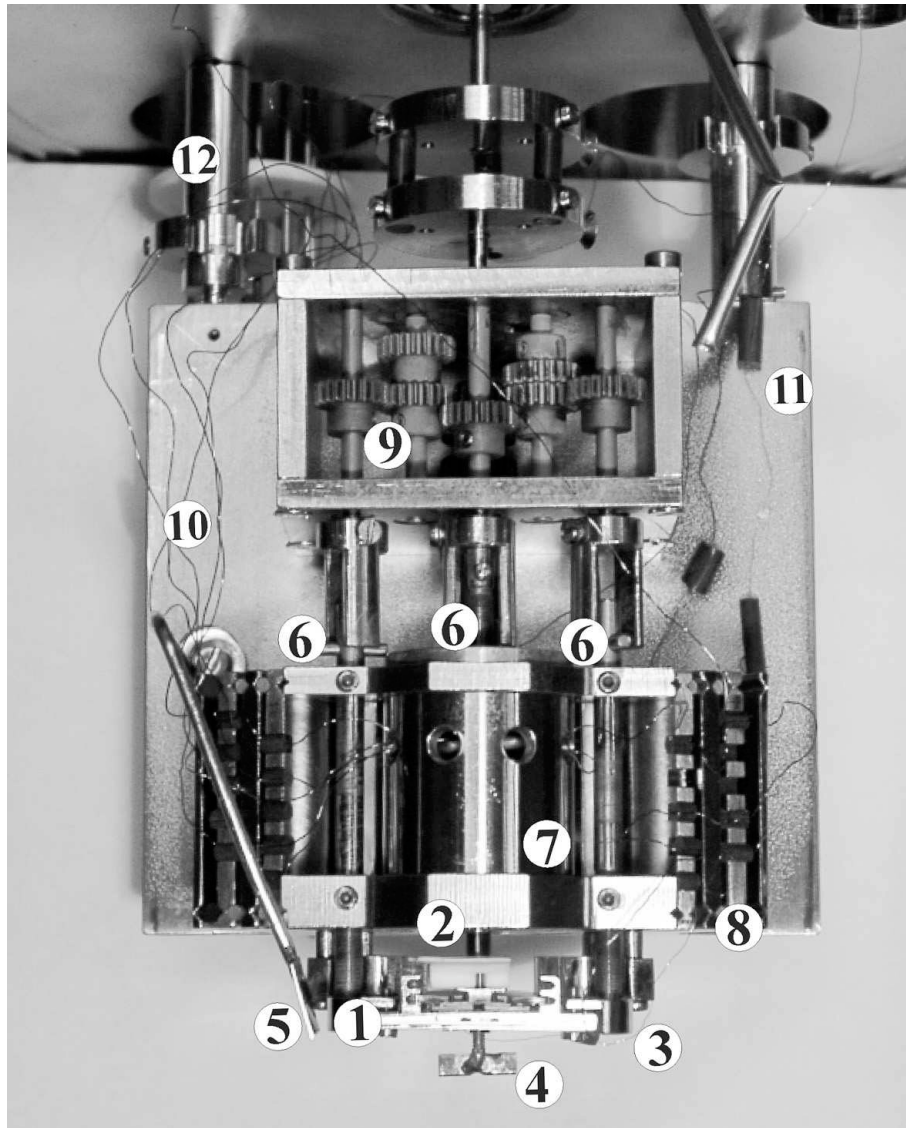


Abbildung 3.5: Aufsicht auf das 'Konstanzer' STM: 1) Probenaufnahme 2) STM-Spitze 3) Tunnelstromdraht 4) Schraube zur Fixierung des Probenträgers 5) Spiegel zur Kontrolle des Spitzenwechsels 6) Feingewindestangen und Klauenkupplung 7) Mikroskopkörper mit Piezoröhrenscanner im Innern 8) Viton-Plattenstapel zur Schwingungsdämpfung 9) Getriebe 10) Drähte zur Hochspannungsversorgung des Scanners 11) Grundplatte 12) Haltestangen, aus [12].

Die Annäherung von Spitze und Probe in den Tunnelabstand von 5\AA - 10\AA wird manuell durchgeführt. Eine Drehmechanik am STM wird über ein Getriebe (9) an Feingewindestangen (6) gekoppelt. Diese bewegen die Probe zur Spitze hin, können aber keine kontrollierte Annäherung bis zum Tunnelabstand gewährleisten. Über Federn wird die Drehbewegung in eine feinschrittigere Bewegung übersetzt. Die Schrittweite kann dabei so klein gewählt werden, dass er kleiner als der z-Hub des Piezos ist. Ist der Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe zu groß, als dass ein Tunnelstrom fließen könnte, kann man manuell einen Schritt vor gehen, der kleiner als der Piezohub ist und den Strom anschließend erneut suchen. Dieser Zyklus wird so häufig wiederholt bis der Tunnelabstand erreicht ist. In Abb. 3.4 ist der Feinantrieb skizziert.

3.2.2 Das LT-STM

Das LT-STM ist speziell für die lokale Rastertunnelspektroskopie gedacht und muss hohen experimentellen Ansprüchen genügen. Es muss stabil in der Temperatur sein, ein gutes Signal-Rauschverhältnis liefern sowie vibrationsfrei sein. Im Folgenden wird dargelegt wie diesen Anforderungen entsprochen wurde. Ein Skizze der LT-STM- und Kryostateinheit ist in Abb. 3.6 zu sehen. Das LT-STM wird mit dem Durchflusskryostaten LT3B-110 der Firma Advanced Research Systems gekühlt. Er kann wahlweise mit flüssigem Stickstoff oder Helium betrieben werden. Der gesamte LT-STM-Körper samt der Scannereinheit, der Aufhängung und Beschilderung sind an den Kühlfinger des Kryostanten angekoppelt. Die Stromdurchführungen zur Spannungsversorgung, Tunnelstrom- und Temperaturmessung sind an dem Kryostaten angebracht.

Das LT-STM in dieser Konfiguration wurde gemeinsam mit den Diplomanden Johannes Schaffert und Manfred Lange zusammengebaut. Weitere Details zum Aufbau können in den Diplomarbeiten nachgelesen werden [78, 81].

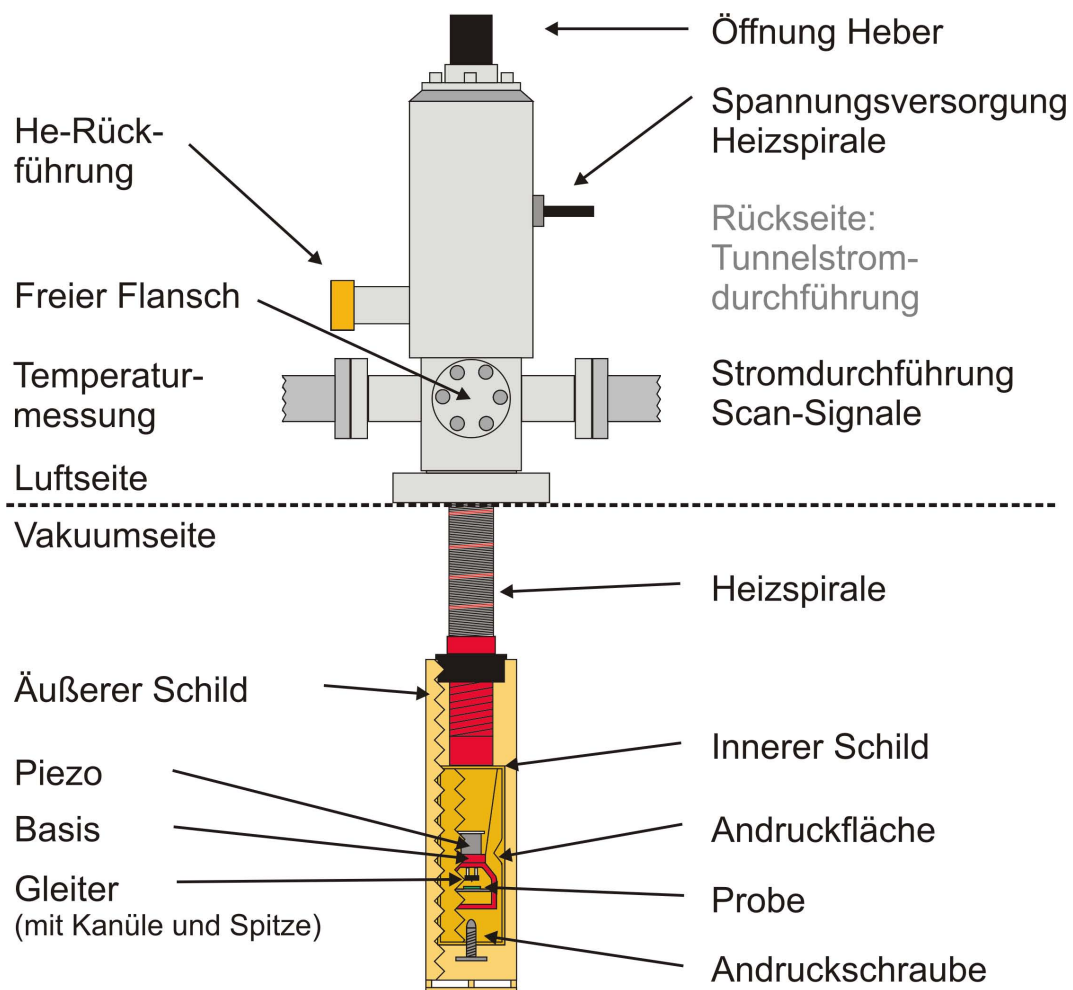


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des LT-STMs mit dem Durchflusskryos-
taten LT3B-110 von dem Hersteller Advanced Research Systems, nach [81].

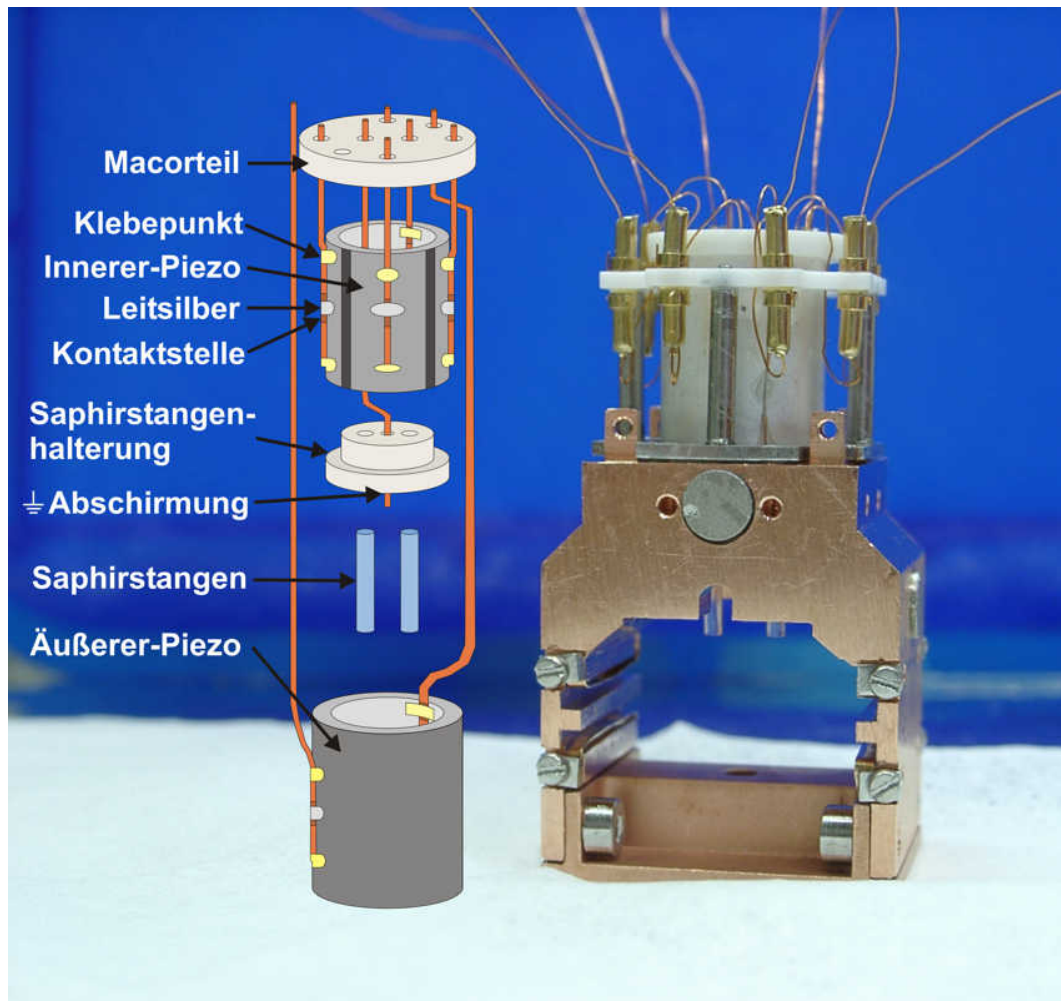


Abbildung 3.7: Foto der Scanner-Einheit: Die Röhrenpiezos sind bereits verkabelt und an die Kupferbasis angeschraubt [78]. Links ist eine Explorationszeichnung von der Piezo-Einheit zu sehen, aus [81].

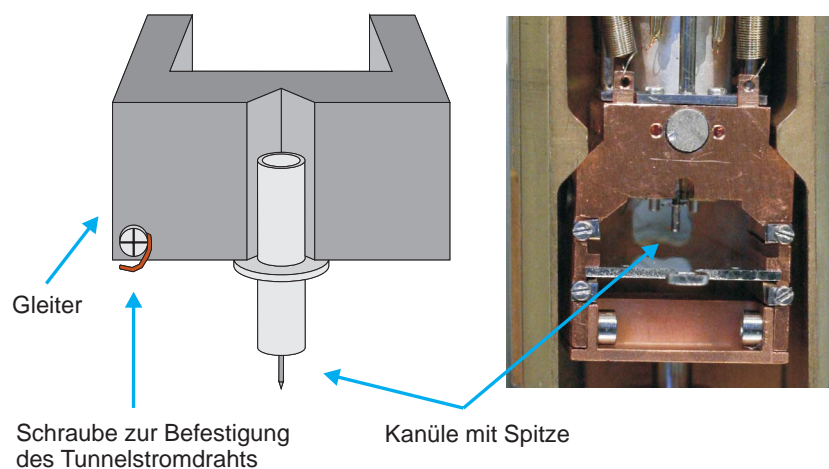


Abbildung 3.8: Skizze des Trägheitsgleiters mit einer Tunnelspitze. An dem Gleiter ist ein Kupferdraht zur Messung des Tunnelstroms befestigt. Rechts sieht man ein Foto von der Scanner-Einheit, aus [81].

Die Scanner-Einheit

Das LT-STM ist aus zwei Röhrenpiezos aufgebaut, die über Saphirstangen einen Trägheitsgleiter antreiben. Dieser trägt die Tunnelspitze und wird über ein so genanntes Stick-Slip-Verfahren zur Probe hin und zurück bewegt. Die Röhrenpiezos sind an eine Kupferbasis angeschraubt, die zur Aufnahme der Proben dient. Bau-liche Details können der Explorationszeichnung entnommen werden 3.7. Der innere Röhrenpiezo hat vier Außenelektroden und wird zur Abbildung der Topographie (siehe dazu auch Kapitel 1) und Bewegung des Trägheitsgleiters verwendet. Über eine Eigenbau-Steuerelektronik wird ein Zykloidensignal auf die z-Komponente des inneren Röhrenpiezos gegeben, so dass der Trägheitsgleiter sich auf den Saphirstangen bewegt. Dabei gibt die Richtung der Zykloide vor, ob der Gleiter auf den Stangen herauf oder herunter läuft. Die Bewegung des Gleiters ist über die Amplitude und Frequenz des Zykloidensignals so genau zu steuern, dass damit Spitze und Probe in den Tunnelabstand gebracht werden können, ohne dass es zum Zusammenstoß kommt. Der äußere Röhrenpiezo ist nicht segmentiert und kann damit nur in z-Richtung betrieben werden. Auf diesen wird ein Sägezahnspannungssignal

gegeben, so dass die gesamte Piezoeinheit samt Tunnelspitze an die Probe heran und wieder zurück fährt. Währenddessen wird der Tunnelstrom gesucht und falls er gefunden wird, so hält die Regelung den Abstand zwischen Spitze und Probe fest und folglich konstant. Falls am unteren Umkehrpunkt der Bewegung kein Tunnelstrom fließt, wird der äußere Piezo möglichst verkürzt und der Trägheitsgleiter einen Schritt nach vorn bewegt. Dieser Prozess läuft so lange weiter bis ein Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe detektiert werden kann.

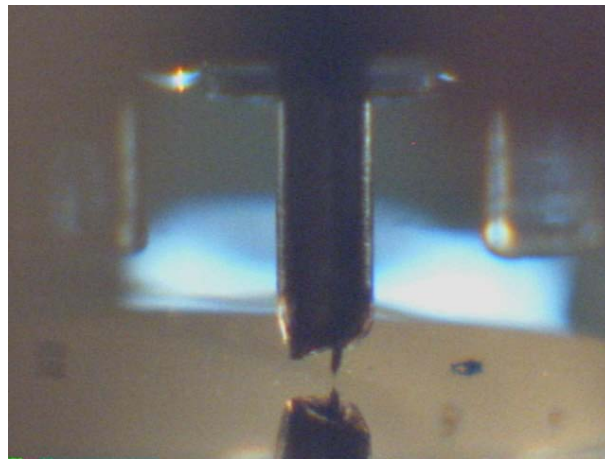


Abbildung 3.9: Foto von der Tunnelspitze in der Eisenkanüle. Die Spitze ist unmittelbar über Probe, zu erkennen an ihrer Spiegelung in der Metalloberfläche, aus [78].

Die Saphirstangen dienen nicht nur der Übertragung der Piezobewegungen auf den Gleiter, sie isolieren den Gleiter auch elektrisch von der Umgebung. Damit sie allerdings nicht als Dielektrikum die Spannungen des Piezos kapazitiv an die Tunnelspitze übertragen, ist eine Abschirmung an dem Übergang zwischen Piezo-Einheit und Saphirstangen angebracht (siehe Abb. 3.7). Die Tunnelspitze wird federnd in eine Eisenkanüle gesetzt, die magnetisch an dem Gleiter haftet (siehe Abb. 3.8 und 3.9). Damit sind Tunnelspitze und Gleiter elektrisch leitend miteinander verbunden, entsprechend ist ein Kupferdraht zur Messung des Tunnelstroms an dem Gleiter befestigt. In Abb. 3.8 ist eine Skizze des Gleiters zu sehen. Nicht zu erkennen ist, dass auf der Rückseite von der Spitze, an dem Gleiter, ein Magnet angebracht ist. Auch

der Andruck des Gleiters an die Saphirstangen wird über magnetische Anziehungskraft realisiert. Auf weitere Details soll hier verzichtet werden, da das Gleiter-System inzwischen wieder modifiziert wurde.

LT-STM Aufhängung und Beschildung

Zur Schwingungsentkopplung wird die Scanner-Einheit an vier Federn an das innere Schild gehängt. Die Federn wurden so gewählt, dass die Resonanzfrequenz möglichst niedrig bei gleichzeitig kurzer Längenausdehnung ist. Das System, bestehend aus der Scanner-Einheit und Federn, schwingt mit einer Resonanzfrequenz von etwa 8 Hz. In Abb. 3.10 ist ein Foto zu sehen, auf dem die Scanner-Einheit in das innere Schild eingebaut ist. Zudem sind vier Magnete an der Kupferbasis angebracht, die als Wirbelstrombremse fungieren und ebenfalls zur Schwingungsdämpfung ein-



Abbildung 3.10: Foto des LT-STMs im inneren Schild. Die Scanner-Einheit ist an vier Federn aufgehängt, die der Schwingungsentkopplung dienen [78].

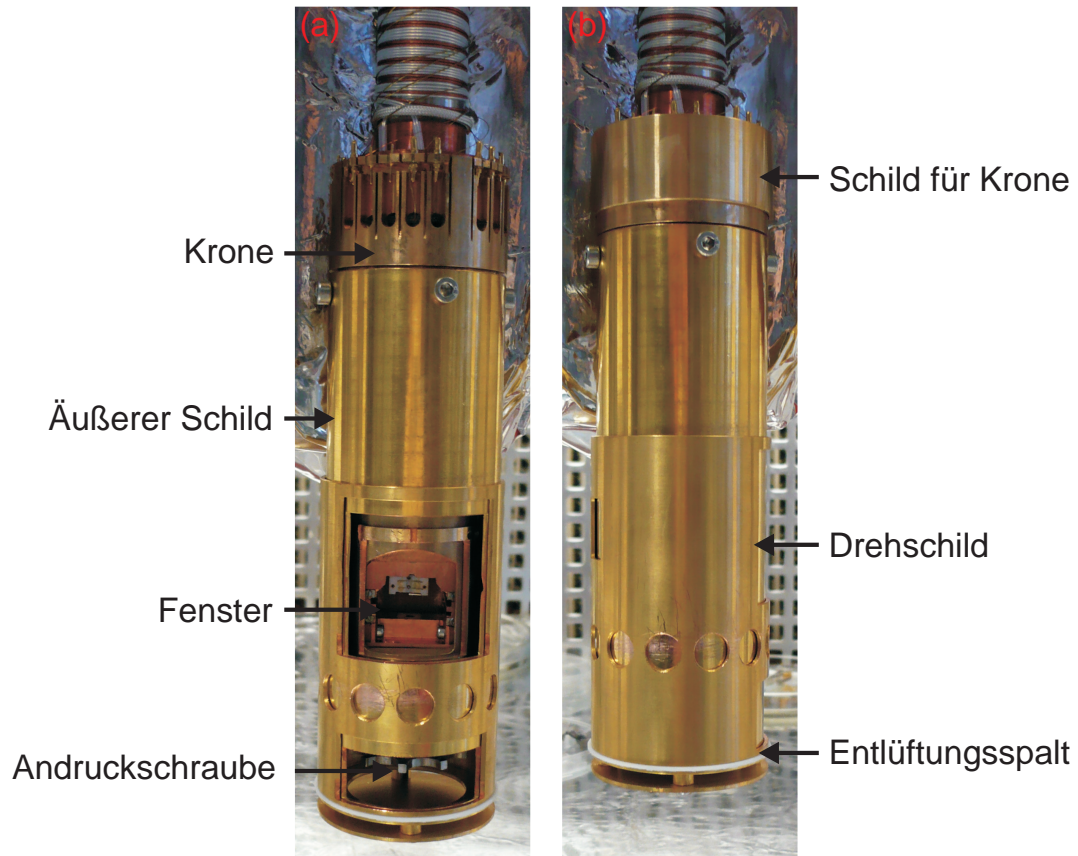


Abbildung 3.11: Foto der LT-STM-Beschildung. Die Schilde halten die Wärmestrahlung ab, damit allerdings bei geschlossenen Schilden das LT-STM gepumpt werden kann, ist eine Entlüftung am äußeren Schild vorgesehen, durch die keine Strahlung eindringen kann. Links sind die Fenster der beiden Schilde geöffnet, so dass die Probe eingesehen, eingesetzt oder entfernt werden kann, nach [81].

gesetzt werden. Auf den Fotos in den Abb. 3.7, 3.10 ist einer der runden Magnete zu erkennen. Der innere Schild ist über eine Schraube an dem Kryostaten befestigt. Die Kontaktfläche ist mit einer Goldfolie versehen, um die Kontaktoberfläche zu vergrößern und damit die Wärmeankopplung zu verbessern. Zwei Tellerfedern sorgen zusätzlich dafür, dass der Andruck sich bei Temperaturänderungen nicht verringert. Während des Kühlvorgangs wird die Kupferbasis gegen das innere Schild gedrückt, um die Wärme möglichst schnell abführen zu können. Dazu ist eine Schraube mit einem Federmechanismus an dem Schild abgebracht, die die Flächen gegeneinander drückt. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird die Schraube gelöst und die Scanner-Einheit hängt wieder an den Federn, über die ab dann die Wärme abgetragen wird. Während der innere Schild direkt an dem Kryostaten hängt, wird der äußere Schild von der Heliumrückführung gekühlt. Beide Schilde haben zwei Fenster durch die das LT-STM eingesehen und bedient werden kann. Die Fenster sind zusätzlich mit Drehschilden versehen, die mit dem Wobble-Stick bedient werden können. So muss bei einer Manipulation nur ein kleines Fenster geöffnet werden, und während der Messung kann keine Strahlung eindringen. Oberhalb ist eine Kontakt-Übergabestelle, an der die Drähte von zwei Seiten über Steckverbindungen angebracht sind. Insgesamt sind am dem LT-STM drei solcher Übergabestellen eingebaut. Sie ermöglichen es, das LT-STM bei Bedarf einfach zu entnehmen, ohne dass die komplette Verkabelung aufgetrennt werden muss. Darüber hinaus sind die Steckkontakte zur Isolierung in Saphirsteine eingebettet, so dass die gute Wärmeleitfähigkeit des Saphirs eine zusätzliche Kühlung der Zuleitungen bewirkt. Die große Oberfläche dieser Kontaktstelle wird ebenfalls mit einem Schild vor Wärmestrahlung geschützt.

Das Kühlsystem

Häufig werden LT-STMs mit Badkryostaten gekühlt, die mit flüssigem Helium gefüllt werden. Diese Aufbauten sind aufwendig, sehr groß und damit sperrig. Sämtliche Leitungen müssen lang geführt werden und können Störungen einkoppeln.

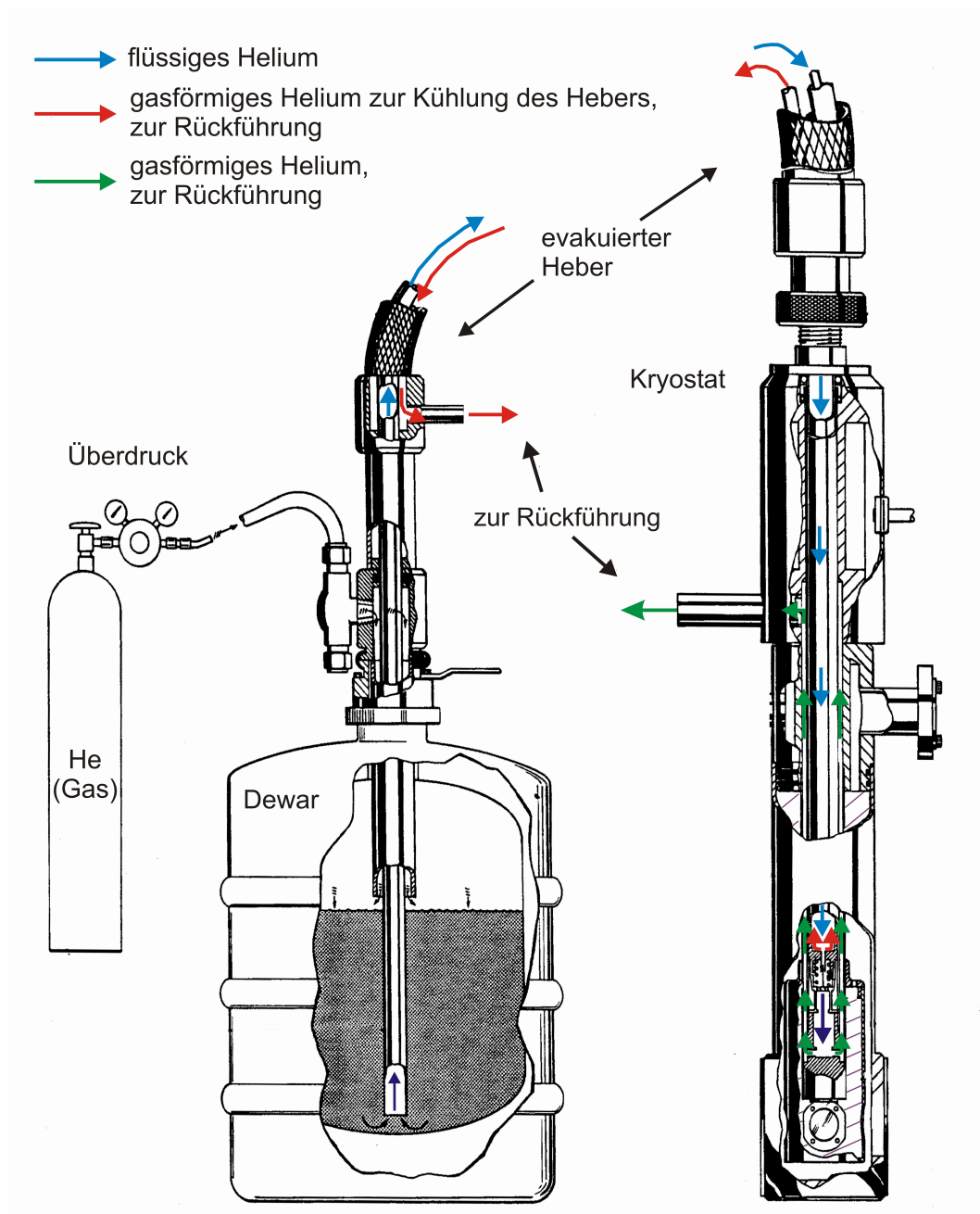


Abbildung 3.12: Heliumfluss von der Heliumkanne über den Heber in den Kryostaten, nach [82].

Durchflusskryostaten auf der anderen Seite haben das Problem, dass durch den Heliumfluss Vibrationen auf das LT-STM übertragen werden. Wir haben uns für eine kompakte Bauweise entschieden, um die Kosten und Bedienung verträglich zu halten, sowie auf lange elektrische Leitung verzichtet. Es wurde ein Kühlsystem bestehend aus einem Kryostaten und einem Heber gewählt, das nachweislich vibrationsfrei arbeitet [83]. In Abb. 3.12 ist der Heliumfluss durch das System skizziert. Das flüssige Helium wird von der Heliumkanne über einen Heber in ein kleines Auffangvolumen am Ende des Kryostaten geleitet, indem sich immer flüssiges Helium befindet. Das aufgeheizte, gasförmige Helium wird am Kryostaten an eine Heliumrückgewinnungsanlage zurück geleitet. Die Besonderheit liegt beim Heber: Durch diesen führen zwei Kühlleitungen, die eine führt in den Kryostaten (blau) und die andere Leitung verläuft u-förmig durch den Heber. Letztere Leitung führt gasförmiges Helium durch den Heber in die Rückgewinnung und dient als Kühlmantel für die eigentliche Leitung in den Kryostaten. Diese aufwendige Heliumführung bewirkt, dass der Heliumstrom in den Kryostaten laminar ist und entsprechend keine störenden Turbulenzen auftreten.

Der Kühlvorgang von Raumtemperatur auf 4,7 K am Kryostaten und etwa 8 K an der Probe dauert ca. 1,5 Stunden und verbraucht bis dahin ca. 5 Liter flüssiges Helium. Im Normalbetrieb wird danach etwa ein Liter pro Stunde benötigt, so dass mit einer 100 Liter Kanne etwa 80 Stunden lang gemessen werden kann.

Elektrische Kontaktierung

Die elektrischen Leitungen sind bis zum inneren Schild aus speziellem Tieftemperaturdraht der Firma *MDC Caburn* geführt. Dieser besteht aus einer Edelstahllegierung, die einen hohen thermischen Widerstand hat, so dass möglichst wenig Wärme über die Stromleitungen zugeführt wird. Der Tunnelstromdraht ist von den übrigen Zuleitungen separiert geführt, damit das kapazitive Übersprechen minimiert wird. Die Piezoleitungen werden als *twisted pairs* geführt, d.h. es sind immer zwei Drähte miteinander verdreht, die auf einem entgegengesetzten Potential liegen, so dass ih-

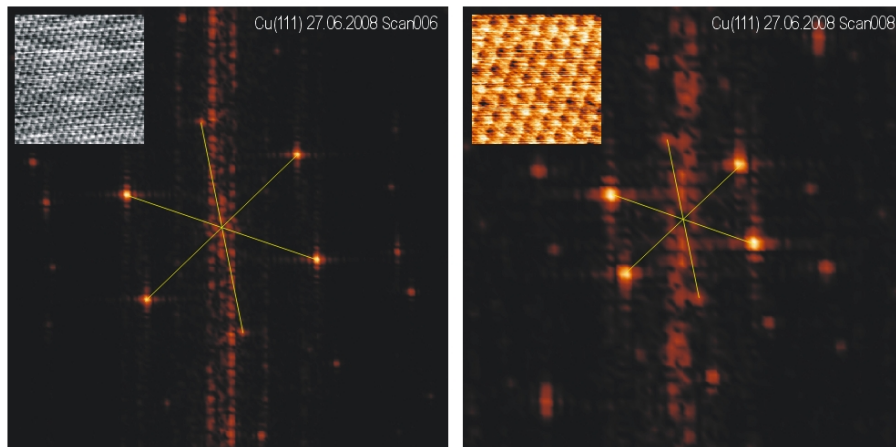


Abbildung 3.13: Fast-Fourier-Transformationen von atomar aufgelösten LT-STM Bildern der Cu(111)-Oberfläche. Das entsprechende Realraumbild ist jeweils oben links abgebildet.

re Felder sich gegenseitig kompensieren und möglichst nicht auf andere Leitungen übersprechen. Sämtliche Leitungen werden an drei Übergabestellen über Steckverbindungen weitergeleitet und können abschnittsweise ausgetauscht werden.

3.3 Kalibrierung der STMs

Zur Kalibrierung der STMs wurden die Oberflächen bekannter Proben abgebildet. Bei beiden STMs konnte die Cu(111)-Oberfläche atomar aufgelöst werden (siehe Abb. 3.13). Aus einer großen Reihe von STM-Bildern wurde der Abstand nächster Nachbarn in allen Kristallrichtungen bestimmt. So kann überprüft werden, ob der Röhrenpiezo in alle Richtungen homogen arbeitet. Aus den gemessenen Abständen wurde ein Korrekturfaktor bestimmt und der Piezo endgültig kalibriert. Als Referenz für die z-Kalibrierung dient die Stufenhöhe des Cu(111)-Einkristalls. Bei Messungen mit dem 'Konstanzer' STM muss für die Längenangaben ein Fehler von 7% - 10 % angenommen werden. Das LT-STM ist wesentlich stabiler und driftet quasi nicht, so dass ein Fehler von unter 5% angenommen werden kann.

3.4 Messdatenerfassung und -verarbeitung

Datensteuerung und -erfassung

Die STM-Messdaten wurden mit GxSM erfasst. Dabei handelt es sich um ein Programm, das von Percy Zahl mitentwickelt wurde und als *open source*³ Projekt zugänglich ist [84]. Das Programm ist für eine breite Anwendung von Rastersondentechniken entwickelt worden und kann z.B. STM-, AFM-, oder SPA-LEED-Daten steuern, erfassen und verarbeiten. Es sind verschiedene Spektroskopie-Methoden implementiert, so können dI/dV-, dI/dz- oder CITS⁴-Messungen durchgeführt und aufgezeichnet werden. Es können bis zu acht Kanäle gleichzeitig aufgenommen werden und GxSM ist damit sehr flexibel einsetzbar.

Datenverarbeitung

Für weitere Verarbeitung und Auswertung der Topographie- und Spektroskopiedaten wurde die Software WSxM genutzt [85]. Sie ist darauf optimiert, Messdaten für verschiedene Rastersondentechniken zu verarbeiten und bietet viele Analysemöglichkeiten, wie beispielsweise die Verarbeitung von CITS-Daten. Die Punktspektroskopie-Daten wurden mit der kommerziell erhältlichen Software Origin 8.0 verarbeitet.

³Der Quellcode ist für die Anwender zugänglich und kann mitentwickelt werden.

⁴Bei CITS (engl. Current-Imaging-Tunneling-Spektroskopie) werden während einer STM-Messung in einem vorgegeben Raster von Messpunkten zusätzlich dI/dV-Spektren aufgenommen.

4 Proben- und Spitzenpräparation

4.1 Spitzenpräparation

STM-Spitzen werden sehr häufig aus Wolfram- oder PtIr-Draht hergestellt. Wolfram ist ein sehr stabiles Material und lässt sich sehr präzise ätzen, während PtIr recht biegsam ist und sich einfach präparieren lässt. Zudem oxidiert PtIr recht langsam, so dass es gut für Raumtemperaturanwendungen geeignet ist. Die Kriterien der verwendeten Tunnelspitzen waren neben einer guten Auflösung, Stabilität und eine metallische Kennlinie im STS-Spektrum auf Cu(111). Für die Spektroskopie ist es insbesondere wichtig nicht nur scharfe, sondern auch elektronisch definierte Spitze zu verwenden. Die Schärfe der Spitze wird getestet, indem Hochspannung zwischen der Spitze und einer Metallprobe angelegt wird. Je nachdem, bei welchen Parametern ein Feldemissionsprozess einsetzt, kann die Schärfe der Spitze abgeschätzt werden. Je niedriger die Spannung ist bei der die Feldemission einsetzt, desto schärfer ist die Spitze. Jede Spitze wird vor dem Einsatz in der Spektroskopie auf einem sauberen Cu(111)-Substrat getestet. Zeigt sie eine metallische Kennlinie und ist der Oberflächenzustand vom Cu(111) zu erkennen, dann wird die Spitze weiter verwendet.

Es wurde Wolframdraht mit einem Durchmesser von 0,1 mm - 0,3 mm verwendet. Um einen möglichst definierten und spitzen Abschluss zu erhalten, wurde der Draht in 8 mol Kaliumlauge elektrochemisch geätzt. Details dazu können in [78] nachgelesen werden. Es wurde PtIr-Draht mit einem Durchmesser von 0,15 mm verwendet. Dieser ist weich und lässt sich einfach verarbeiten. Der PtIr-Draht wird mit einem Seitenschneider schräg angeschnitten und dabei gleichzeitig gezogen. Das

ziehen sorgt dafür, dass der relativ weiche Draht lang gezogen wird und möglichst spitz endet.

4.1.1 Reinigung der Spitzen

In der Schleuse werden die Spitzen gereinigt und danach in das STM gesetzt. Bei Wolframspitzen ist es notwendig, den Draht auf etwa 1000 °C zu heizen, damit das Wolframoxid an der Oberfläche abgelöst wird. Lässt man die Oxidschicht bestehen, wirkt sie isolierend und verschlechtert die Tunnelbedingungen. Aber auch andere Unreinheiten wie ein Wasserfilm, weitere Adsorbate oder Staub werden sowohl bei den Wolfram- als auch bei den PtIr-Spitzen durch das Heizen entfernt, so dass geometrisch wie auch elektronisch definierte Tunnelspitzen entstehen.

4.2 Probenpräparation

Der Cu(111)-Einkristall wird zur Reinigung mit Ar-Ionen beschossen. Dieser Prozess wird als *Sputtern* bezeichnet. Die Ionen werden mit 2 kV auf die Probe beschleunigt. Bei einem Probenstrom von etwa 25 μA - 30 μA wird etwa 30 Minuten gesputtert. Anschließend folgt ein Ausheilzyklus, bei dem die Probe bis zur Rotglut geheizt wird und nach drei Minuten wieder abgekühlt wird. Um die Probe von organischem Material zu befreien, werden zwei Sputter- und Ausheilzyklen vorgenommen. Anhand von STM-Daten konnte gezeigt werden, dass mit dieser Präparationsweise für die Cu(111)-Oberfläche eine Terrassenbreite von 500 nm erreicht wird.

4.2.1 Präparation der Moleküle

Die Moleküle wurden über Vakuumevaporation auf die Probe aufgebracht. Bevor sie allerdings das erste Mal auf einer Probe präpariert werden können, ist es notwendig, die Moleküle von Fragmenten zu trennen. Dazu werden Molekülsubstanzen nach dem Ausheizvorgang (siehe Kapitel 3) ausgegast, d.h. die Tiegel werden nach-

einander bis knapp unter die Sublimationstemperatur der Moleküle geheizt, bis die Rate der Fragmente im Quadrupolmassenspektrometer einen konstanten Wert erreicht hat.

Während des Aufdampfens auf die Probe wurde sie bei Raumtemperatur gehalten. Der PTCDA-Tiegel wurde auf 300° C, der CuPc-Tiegel auf 320° C geheizt und die Aufdampfrate der Moleküle mit einem Quadrupolmassenspektrometer bestimmt. Bei stabiler Tiegeltemperatur bzw. Aufdampfrate von etwa 0,5 ML/Min wurde die Blende vor dem Tiegel geschlossen und die Probe vorgefahren. Nach der Positionierung der Probe wurde die Blende (siehe Abb. 3.3) geöffnet und die Probe mit den Molekülen bedampft. Die Mengenkalibrierung wurde anhand von STM-Daten ermittelt, indem die mit Molekülen bedeckte Fläche bestimmt wurde. Die Steuerelektronik der Molekülöfen wurde von Detlef Utzat gebaut. Sie integriert das Ausgangssignal des Quadrupolmassenspektrometers und gibt einen Zahlenwert proportional dazu aus, der einer Bedeckung zugeordnet wird. Auf diese Weise ist es möglich, die Molekülbedeckung genau zu steuern, da mögliche Ratenänderungen durch eine inhomogene Heizleistung des Ofens nicht in die Kalibrierung eingehen.

4.2.2 Präparation der NaCl-Schicht

Die Präparation der NaCl-Schicht wird nach einem analogen Prozedere vorgenommen, wie die der Moleküle. Das pulverisierte NaCl wird ebenfalls aus einem Ofen verdampft. Allerdings wurde die Probe während des Aufdampfens bei 355° C gehalten, das NaCl selbst wurde bei einer Tiegeltemperatur von 530° C aufgedampft. Bei NaCl ist besonders wichtig den Ofen auszuheizen, um Wasser aus dem Tiegel zu verdampfen.

5 CuPc auf Cu(111)

5.1 Einleitung

Die Wechselwirkung von CuPc (siehe Kapitel 2.5.2) mit verschiedenen Oberflächen wurde bereits ausgiebig studiert, da CuPc häufig Anwendung in organischen Bauteilen findet. So war das CuPc u.a. das erste Molekül, das mit einem STM abgebildet werden konnte [64]. Hochaufgelöste STM-Messungen an CuPc auf Cu(100) [65] und Au(111) [86] zeigen die Moleküle in einer vierzähligen Symmetrie auf den Oberflächen, was einem Erhalt der aus der Gasphase bekannten D_{4h} -Symmetrie der CuPc-Moleküle entspricht [6, 87, 88]. Bei *Quiet al.* wurde anhand von STM- und STS-Messungen jedoch festgestellt, dass die Symmetrie auf einem ultradünnen Al_2O_3 -Film, gewachsen auf einem NiAl(110)-Einkristall, gebrochen ist [34]. Ebenfalls eine zweizählige Symmetrie wurde für CuPc in einer Mischphase mit PTCDA auf Cu(111) beobachtet [74]. Eine kürzlich erschienene Vergleichsstudie an FePc, CoPc und CuPc auf den Substraten Cu(100) und Cu(111) hat gezeigt, dass die vierzählige Symmetrie der Moleküle auf dem kommensurablen Cu(100)-Substrat beibehalten wird, wohingegen eine spannungsabhängige Symmetriereduktion auf dem Cu(111) zu beobachten ist [89].

In diesem Kapitel werden LT-STM-Messungen von CuPc auf Cu(111) für verschiedene Submonolagenbedeckungen vorgestellt. Die Messungen wurden bei etwa 10 K Proben temperatur durchgeführt. Die Adsorption der Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche führt zu einer Symmetriebrechung der Moleküle. Zusätzlich wird ein Schalten der Moleküle zwischen zwei Zuständen beobachtet, sofern die besetzten

Zustände isolierter Moleküle betrachtet werden.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

5.2.1 Einzelne CuPc-Moleküle auf Cu(111)

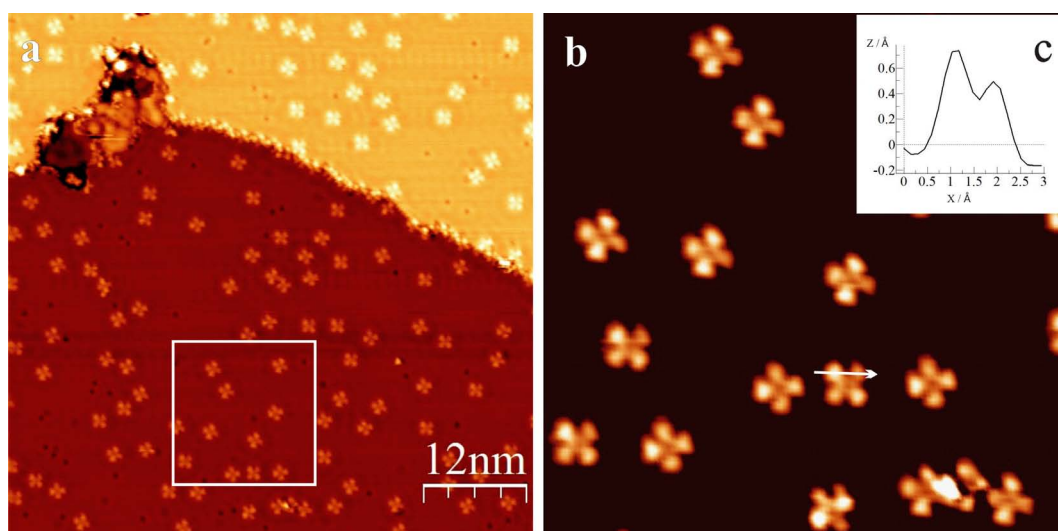


Abbildung 5.1: a) Übersichtsbild: 0,1 ML CuPc auf Cu(111), gemessen bei $U_{Bias} = +0,4$ V mit $I_T = 20$ pA; b): Zeigt den in a) markierten Ausschnitt; c): Profil zweier CuPc-Arme, gekennzeichnet durch einen Pfeil in b).

Symmetriebrechung einzelner CuPc-Moleküle

Abb. 5.1 a) zeigt ein charakteristisches Übersichtsbild einer Submonolage CuPc auf Cu(111). Die CuPc-Moleküle bedecken ca. 10% der Oberfläche. Auf den Cu(111)-Terrassen findet man überwiegend einzelne, d.h. von anderen Adsorbaten isolierte CuPc-Moleküle, die flach auf der Oberfläche adsorbiert sind. Des Weiteren ist zu erkennen, dass CuPc-Moleküle an Stufenkanten und anderen Adsorbaten adsorbiert sind. Ein Indiz für Diffusion der Moleküle bei dieser Temperatur konnte nicht gefunden werden. Die LEED-Daten in der Abb. 5.2 zeigen Ringstrukturen bei 0,5 ML und 0,8 ML CuPc-Bedeckung auf Cu(111), wobei bei 0,8 ML unscharfe Reflexe

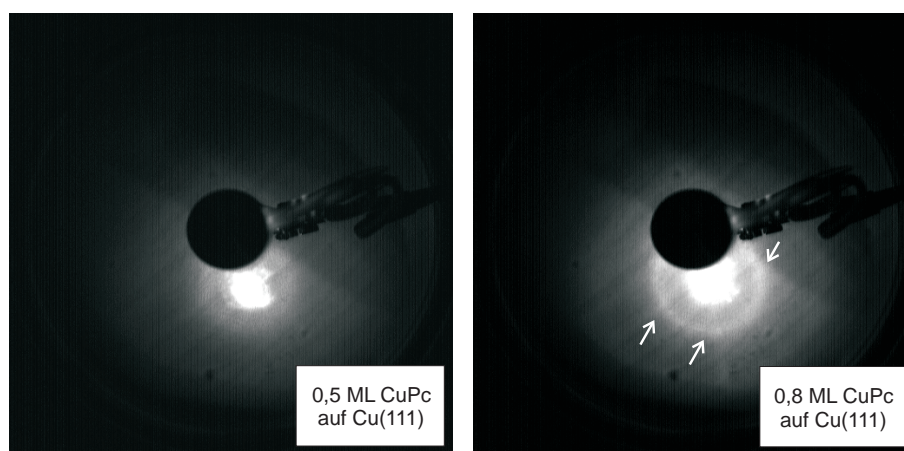


Abbildung 5.2: LEED-Daten von CuPc auf Cu(111) bei 12 eV Elektronenenergie. Links bei 0,5 ML Bedeckung und rechts bei 0,8 ML. In beiden Fällen sind Ringe zu erkennen, wobei rechts schon eine teilweise Ordnung anhand von anfänglichen Reflexen zu erkennen ist. Die LEED-Daten wurden in der AG Prof. Reinert (Universität Würzburg) mit einem Drei-Gitter-LEED gemessen.

auf eine teilweise Ordnung der Moleküle hindeuten. Der typische Abstand zweier CuPc-Moleküle lässt sich aus dem Radius der Ringe bestimmen und ist bei höheren Bedeckungen kleiner.

In Abb. 5.1 b) ist der markierte Ausschnitt aus 5.1 a) mit einem verstärkten Kontrast dargestellt, um hervorzuheben, dass jeweils zwei gegenüberliegende 'Arme' der CuPc-Moleküle heller bzw. höher erscheinen als die jeweils anderen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird die Bezeichnung *Arme* für die vier Enden der CuPc-Moleküle verwendet, die strukturell vier Benzolringen zuzuordnen sind. Das Linienprofil entlang zweier benachbarter CuPc-Arme ist in 5.1 c) abgebildet und lässt ebenfalls erkennen, dass die benachbarten Arme im STM unterschiedlich hoch abgebildet werden. Der Pfeil in Abb. 5.1 b) gibt an, an welcher Stelle das Linienprofil erstellt wurde. Die auf Cu(111) adsorbierten CuPc-Moleküle weisen in den STM-Messungen eine zweizählige Symmetrie auf; die D_{4h} -Symmetrie der Gasphase ist also gebrochen.

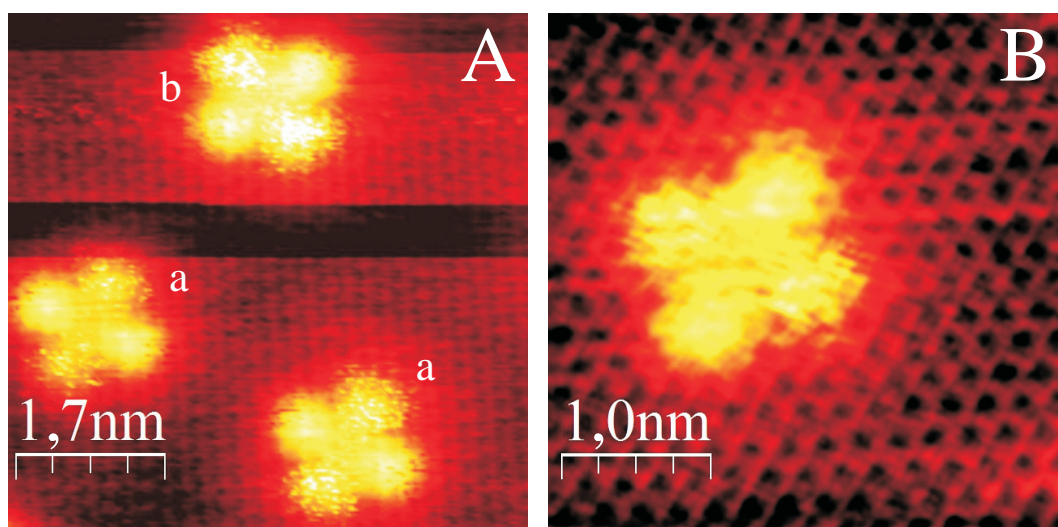


Abbildung 5.3: Hochaufgelöste STM-Bilder von CuPc mit atomarer Auflösung des Cu(111)-Substrats; Links sind zwei Orientierungen der CuPc-Moleküle zu erkennen. Rechts ist ein einzelnes CuPc-Molekül auf dem atomar aufgelösten Cu(111)-Substrat zu sehen. $U_{Bias} = -0,7 \text{ V}$, $I_T = 50 \text{ pA}$.

Adsorptionsplatz von CuPc auf Cu(111)

Die Eigenschaften eines Moleküls, das auf einer Oberfläche adsorbiert ist, sind immer vom Wechselspiel elektronischer und geometrischer Faktoren abhängig. Die geometrische Struktur unterhalb des Moleküls bzw. der genaue Adsorptionsplatz eines großen Moleküls, wie des CuPc, auf einem metallischen Substrat ist experimentell schwer zu bestimmen, aber gleichzeitig notwendig, um ein vollständiges Bild der Molekül-Substrat-Wechselwirkung zu erlangen. Für das System CuPc auf Cu(111) ist es gelungen hochaufgelöste STM-Messungen aufzunehmen, die die Moleküle und die darunter liegende atomare Struktur der Cu(111)-Oberfläche gleichzeitig erkennen lassen (siehe dazu Abb. 5.3). Links im STM-Bild sind drei CuPc-Moleküle und zwischen diesen atomare Reihen der Kupferoberfläche zu erkennen. Zwei Orientierungen der Moleküle, a und b, können relativ zum Substrat unterschieden werden. Aus einer Reihe von Bildern, wie Abb. 5.3 A), B) und 5.4, wurde der Adsorptionsplatz für verschiedene Moleküle ermittelt. Dazu wurde das hexagonale Gitter des

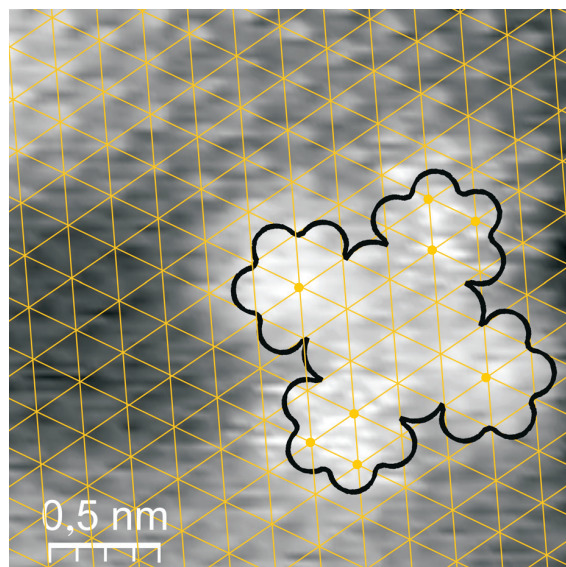


Abbildung 5.4: Adsorptionsplatzbestimmung eines einzelnen CuPc-Moleküls auf Cu(111). Auf Grund der atomaren Auflösung kann die hexagonale Oberfläche eingezeichnet werden (gelbe Linien). Die Substratatomene unter den Benzolringen sind durch gelbe Punkte hervorgehoben. Das Molekül, dessen Umriss vdW-Radien entspricht, besitzt einen On-Top-Adsorptionsplatz; $U_{Bias} = -1,0$ V, $I_T = 60$ pA.

Kupfersubstrates nachgezeichnet (gelbe Linien) und auf die Mitte des Moleküls interpoliert (siehe Abb. 5.4). Die Umrisse des Moleküls mit den vdW-Radien sind in Schwarz eingezeichnet. Man erkennt, dass das Molekül eine On-Top-Position einnimmt, d.h. das zentrale Kupferatom sitzt seinerseits zentral auf einem Kupferatom des Substrats. Jeweils zwei gegenüberliegende Arme haben die gleiche Adsorptionsgeometrie. Die hell erscheinenden Benzolringe haben in ihrer Mitte ein Substratatom, während die anderen beiden Benzolringe eine Hollow-Position einnehmen. Die Kombination der vierzähligen Molekülgeometrie mit der hexagonalen Struktur des Substrats muss zu einer zweizähligen Symmetrie führen, wie in den STM-Daten zu sehen ist. Zudem ist eine Molekülachse, die zwei gegenüberliegende Arme verbindet, parallel zu einer Kupferatomreihe angeordnet, d.h. parallel zu einem Basisvektor des Cu(111)-Substrats. Demnach muss es drei äquivalente Orientierungen bzw. Adsorptionsplätze für das CuPc auf der Cu(111)-Oberfläche geben.

Die Analyse der Orientierungen freier¹ CuPc-Moleküle bezüglich des Kupfergitters ist in Abb. 5.5 dargestellt. Moleküle in Wechselwirkung mit anderen Adsorbaten oder Stufenkanten sind in dem gezeigten Datensatz nicht berücksichtigt. Drei verschiedene Orientierungen der CuPc-Moleküle auf dem Substrat sind zu erkennen; der Winkelabstand beträgt etwa 60° . Wir schließen daraus, dass alle freien CuPc-Moleküle, bei dieser Bedeckung, in der oben beschriebenen Geometrie adsorbiert sind.

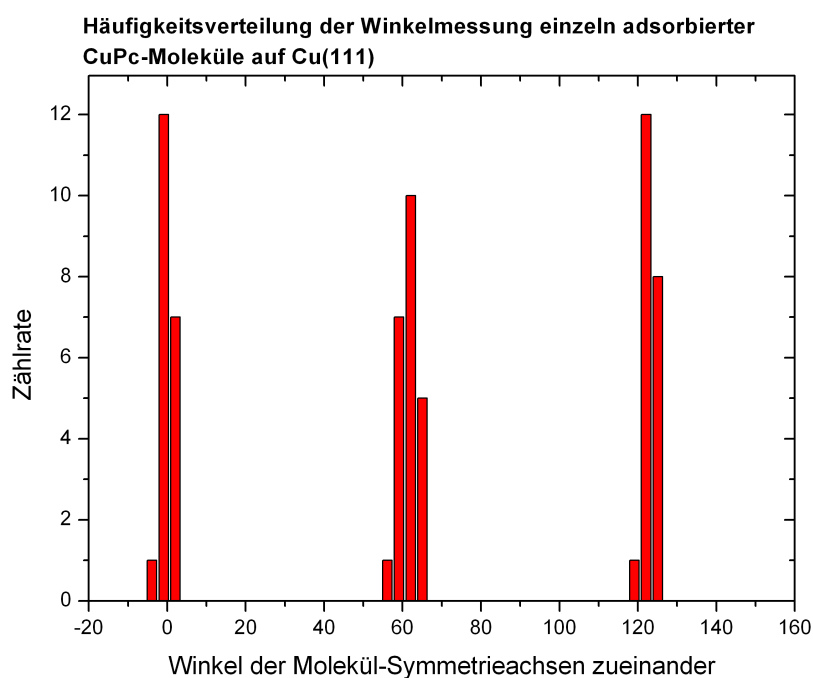


Abbildung 5.5: Winkelverteilung der CuPc-Moleküle auf Cu(111) bei einer 0,1 ML Bedeckung. Man erkennt drei Verteilungsschwerpunkte bei 0° , 60° und 120°

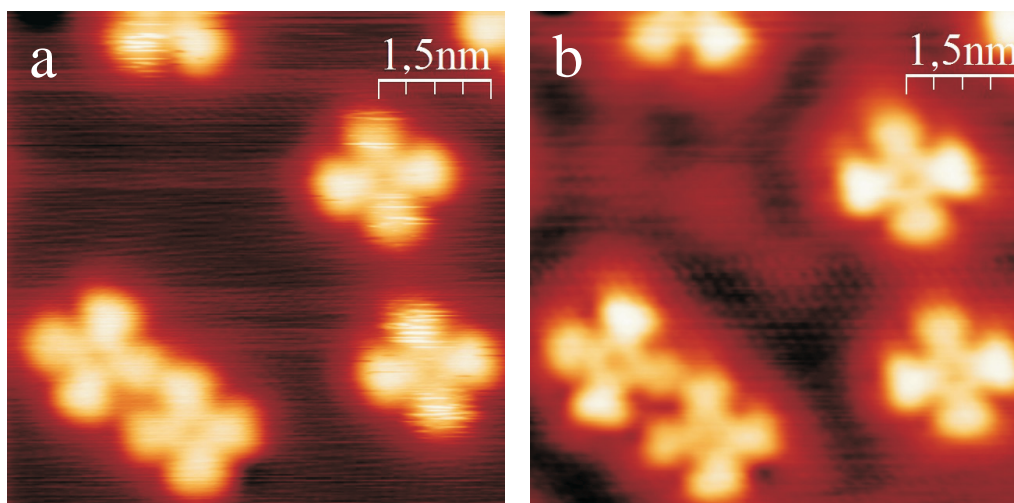


Abbildung 5.6: a): Bei $U_{Bias} = -1,3$ V erscheint ein Rauschen im Tunnelstrom, lokalisiert an den dunkleren Armen der freien CuPc-Moleküle; b): Bei positiver Spannung $U_{Bias} = +0,4$ V an der Probe ist kein Rauschen mehr zu erkennen. Die Modulation im Substrat ist dem Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche zuzuordnen. $I_T = 20$ pA.

Telegraphenrauschen von CuPc-Molekülen auf Cu(111)

Die Abb. 5.6 a) und b) wurden an demselben Ort auf der Probe nacheinander gemessen. Während a) bei einer Probenspannung von $-1,3$ V aufgezeichnet wurde, liegen bei b) $+0,4$ V an der Probe an. Es sind einige freie und zwei an einem Defekt gefangene CuPc-Moleküle zu sehen. Die zweizählige Symmetrie der Moleküle ist bei beiden Spannung zu beobachten. In Abb. 5.6 a) werden die besetzten Zustände der Probe betrachtet. Man erkennt ein Rauschen, besonders deutlich lokalisiert auf zwei gegenüberliegenden Armen der Moleküle. Die gleichen Arme erscheinen in Abb. 5.6 b), wo die unbesetzten Zustände zum Tunnelstrom beitragen, glatt. Die scheinbare Höhenmodulation auf dem Substrat ist eine Interferenzerscheinung der Elektronen im Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche, die an den Molekülen gestreut werden.

¹Ein freies Molekül meint in dieser Arbeit ein nicht mit Stufenkanten oder anderen Adsorbaten wechselwirkendes Molekül.

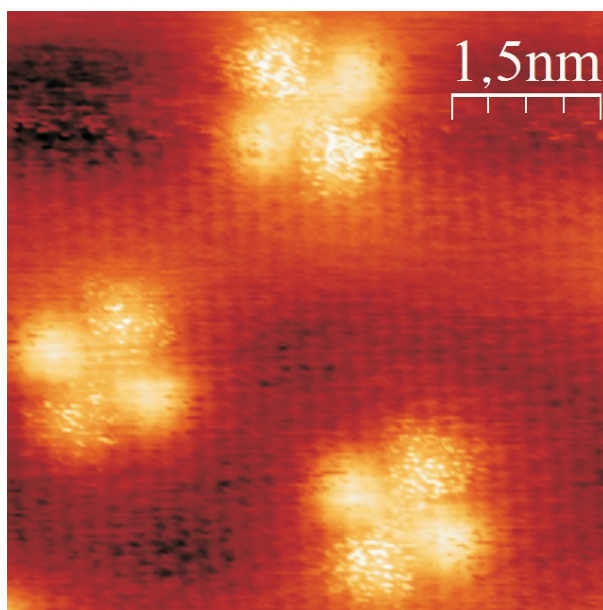


Abbildung 5.7: Drei freie CuPc-Moleküle auf Cu(111), gemessen bei etwa 10 K, $U_{Bias} = -0,7$ V, $I_T = 50$ pA. Die Modulation im Substrat entspricht den atomaren Reihen der Cu(111)-Oberfläche.

Bei genauerer Betrachtung stellt sich heraus, dass nur die Arme ein Rauschen aufweisen, die sonst im STM-Bild dunkler erscheinen.

Entscheidend ist dabei nicht der Betrag der angelegten Spannung, sondern das Vorzeichen (vgl. Abb. 5.6 und 5.7). Moleküle hingegen, die in irgendeiner Form fixiert sind, entweder durch Adsorption an Stufenkanten, Defekten oder anderen Adsorbat-ten, zeigen unabhängig von der Spannung kein Rauschen. Bei genauerer Betrachtung der Moleküle in Abb. 5.7, lässt sich feststellen, dass alle CuPc-Arme ein Rauschen aufweisen, wobei zwei gegenüberliegende Arme deutlich stärker verrauscht sind als die anderen beiden Arme.

Das Rauschen im Tunnelstrom besitzt eine bestimmte Charakteristik. Um dies zu analysieren, wurde für verschiedene Positionen über der Probe bzw. des Moleküls der zeitliche Verlauf des Tunnelstroms mit einem Oszilloskop aufgezeichnet. In Abb. 5.8 sind die Tunnelströme für drei verschiedene Positionen, die jeweils als grüner Punkt im Inset gekennzeichnet sind, aufgetragen. Während der Aufzeichnungen wurde

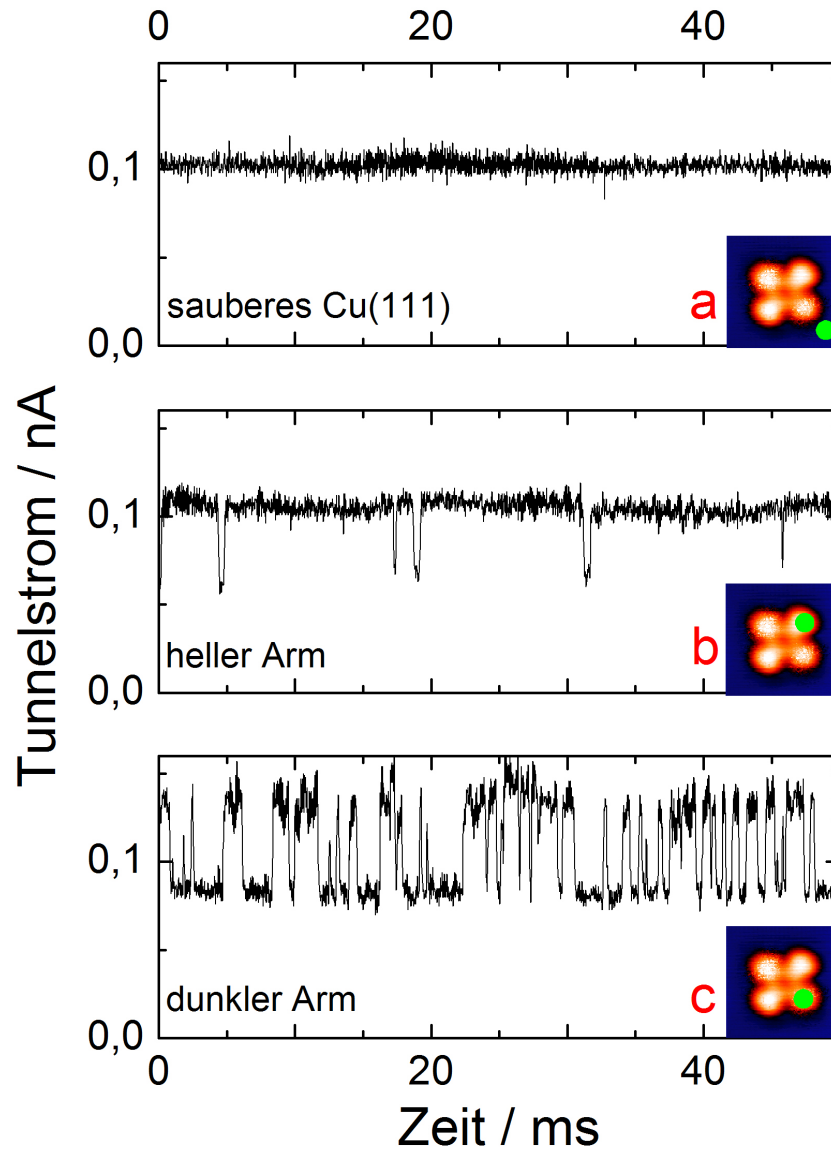


Abbildung 5.8: Der Tunnelstrom I_T gegen die Zeit aufgetragen a) gemessen auf dem Cu(111)-Substrat. b) Gemessen über einem hellen, kaum rauschenden Molekülarm. c) Über einem dunklen, verrauschten Arm aufgezeichnet [90].

der Regelkreis ausgeschaltet, so dass der Abstand Spitze-Probe unverändert blieb. In Abb. 5.8 a), aufgezeichnet über dem Kupfersubstrat, beträgt das Rauschen für die gewählte Bandbreite etwa 5%. Auf einem weniger verrauschten Arm ereignen sich kurzzeitig Sprünge im Strom für etwa ein bis zwei ms. Dabei fällt der Strom, ungefähr alle 15 ms, auf etwa den halben Wert ab (siehe dazu Abb. 5.8 b)). Wird die Spitze über einem der stärker verrauschten Arme positioniert (siehe Abb. 5.8 c)), beobachtet man deutlich häufiger Sprünge im Tunnelstrom. Ungefähr alle ein bis fünf ms fällt der Strom auf den halben Wert ab, wobei die Verweildauer des Tunnelstroms in einem der beiden Niveaus etwa gleich lang ist. Zufällige Sprünge des Messwerts zwischen diskreten Niveaus bezeichnet man als Telegraphenrauschen. Das liegt immer dann vor, wenn der Strom statistisch durch zwei verschiedene Zustände bzw. Kanäle bestimmt wird.

In Abb. 5.9 sind Frequenz-Spektren² an den verschiedenen Positionen, auf dem Substrat, auf einem stärker rauschenden CuPc-Arm und auf einem weniger rauschenden CuPc-Arm doppelt logarithmisch aufgetragen. Im Niederfrequenzbereich sieht man in allen drei Spektren ein $1/f$ -Rauschen, im weiteren Frequenzverlauf des Graphen unterscheidet sich das Spektrum, das über dem Substrat gemessen wurde von den Spektren, die über den Molekülarmlen gemessen wurden. Die FFT-Spektren über den Molekülen weisen ein Plateau in der doppelt logarithmischen Auftragung und anschließend einen exponentiellen Abfall auf. Aus dieser Auftragung kann man die mittlere Verweildauer τ des Systems in einem der beiden Zustände ableiten, in dem man die Grenzfrequenz f aus dem exponentiellen Abfall bestimmt, es gilt dann $f = \frac{1}{2\pi\tau}$. Bei dem Peak bei etwa 100Hz handelt es sich um ein Messartefakt. Es zeigt sich, dass das Telegraphenrauschen zwar an beiden CuPc-Armen stattfindet, allerdings mit unterschiedlichen Intensitäten. Bedenkt man, dass es sich um eine logarithmische Auftragung handelt wird es verständlich, dass man das schwächere Rauschen in den STM-Bildern weniger sieht (siehe Abb. 5.8).

²Die Frequenzspektren wurden mit einem FFT-Analysator gemessen (Engl. fast fourier transformation).

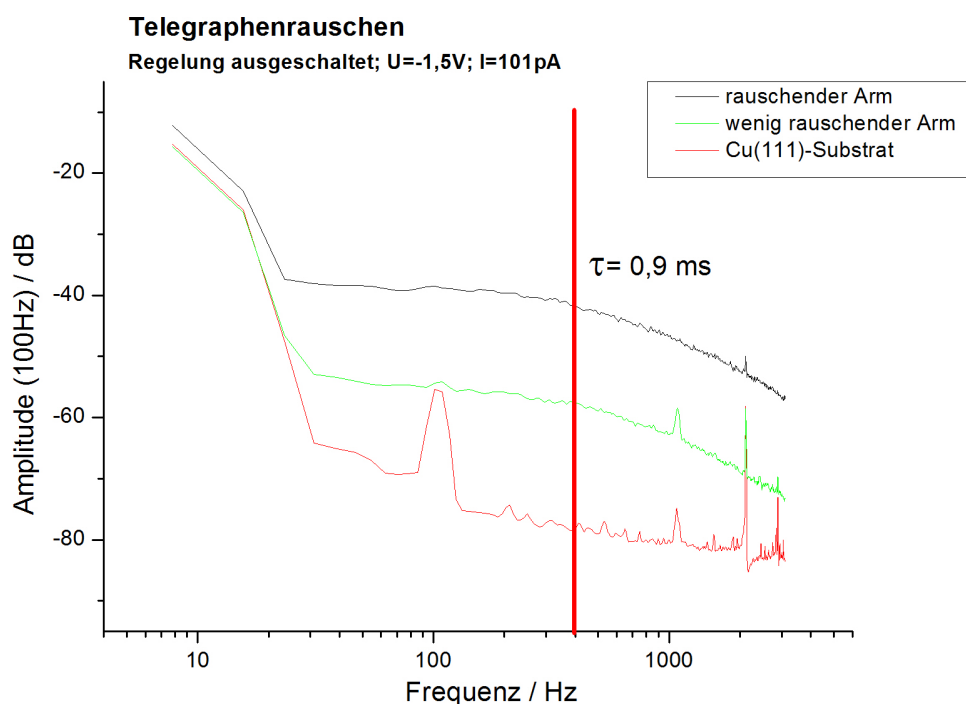


Abbildung 5.9: a) Die Amplitude des Tunnelstroms I_T doppelt logarithmisch gegen die Frequenz aufgetragen. Rot: Gemessen auf dem Cu(111)-Substrat; grün: Gemessen über einem hellen, nicht rauschenden Molekülarm; schwarz: Über einem dunklen, verrauschten Arm aufgezeichnet [90].

5.2.2 CuPc-Molekülketten und -Inseln auf Cu(111)

In Abb. 5.10 ist ein STM-Bild von Cu(111) mit 0,3 ML CuPc dargestellt. Bei dieser Bedeckung beginnen die CuPc-Moleküle sich in Ketten zu arrangieren. Oben links im Bild ist ein Dimer bzw. eine anfängliche 'Kette', bestehend aus zwei Molekülen, zu sehen. Die drei beobachteten Molekülorientierungen freier CuPc-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche können in Abb. 5.10 ebenfalls unterschieden werden und sind mit a, b und c gekennzeichnet. Die Orientierung der Moleküle innerhalb des Dimers ähnelt der der isolierten Moleküle. Bei genauer Betrachtung stellt man fest, dass sie im Vergleich um 4° in der Ebene parallel zur Oberfläche verdreht sind. Auch die in Ketten arrangierten Moleküle weisen eine zweizählige Symmetrie auf, allerdings mit

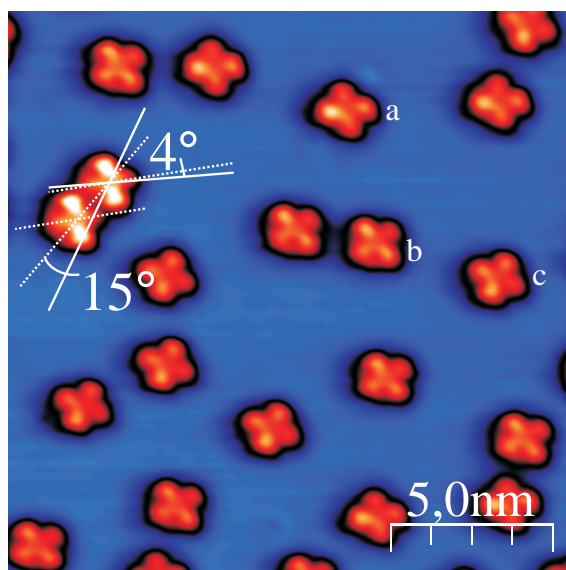


Abbildung 5.10: STM-Bild: 0,3 ML CuPc auf Cu(111). Links oben im Bild ist ein Dimer zu beobachten. Die Moleküle innerhalb des Dimers (gestrichelte Linie) sind im Vergleich zu den freien Molekülen (durchgezogene Linie) um 4° verdreht. Die freien Moleküle weisen die Orientierungen a, b und c auf. Im Gegensatz zu den freien Molekülen erscheinen die Arme der CuPc-Moleküle innerhalb der Ketten in einem vertauschten Kontrast. Die Arme, die nahezu senkrecht zu einer Substratachse liegen, erscheinen hell. Zudem ist auch der Helligkeitskontrast innerhalb der Moleküle in den Ketten höher als für die freien Moleküle. $33 \text{ nm} \times 33 \text{ nm}$; $U_{Bias} = +1,0 \text{ V}$ und $I_T = 13,5 \text{ pA}$.

einem abweichenden Kontrast. Diejenigen Arme der Moleküle erscheinen hell bzw. hoch, die nahezu senkrecht zu einer dicht gepackten Substratachse liegen. Zudem ist der intramolekulare Kontrast verstärkt, die helleren Arme sind insgesamt heller als die der freien Moleküle. Die durchgezogenen Linien in Abb. 5.10 geben die Richtung dichtgepackter Substratachsen an, während die gestrichelten Linien eine Symmetrieachse der Moleküle innerhalb der Molekülketten und die Verbindungslinie zwischen den zwei Molekülen der Kette nachzeichnen. Der Abstand der beiden Moleküle beträgt $1,55 \text{ nm}$. Die Verbindungslinie der in Abb. 5.10 dargestellten Molekülketten ist um etwa 15° gegenüber einer ausgezeichneten Substratachse verdreht. Die in Ket-

ten arrangierten Moleküle weisen, unabhängig von der angelegten Spannung, kein signifikantes Rauschen auf.

In Abb. 5.11 ist ein STM-Bild von Cu(111) mit einer Bedeckung von 0,5 ML CuPc dargestellt. Die Anzahl der Molekülketten ist erhöht und ein Teil der Moleküle ist in geordneten zweidimensionalen Inseln arrangiert. Vor den Substratstufen beobachtet man glatt erscheinende Inseln. Die Herkunft dieser Inseln ist bislang nicht klar. In Abb. 5.11 b können zwei Einheitszellen derselben Größe aber unterschiedlicher Orientierungen identifiziert werden. Die Größe dieser Einheitszellen beträgt $1,55 \text{ nm} \times 1,76 \text{ nm}$. Die experimentell bestimmte Länge der kurzen Einheitszellenseite stimmt exakt mit dem sechsfachen Abstand benachbarter Substratatome überein. Abweichend von der oben beschriebenen Kette, sind die Moleküle entlang der kurzen Einheitszellenseite parallel zu einer Cu(111)-Substratachse ausgerichtet. Die Einheitszellengröße lässt folgende komensurable Überstruktur annehmen:

$$C = \begin{pmatrix} 6 & 0 \\ 4 & 8 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

Grundsätzlich existieren sechs äquivalente Domänen, die auf Rotation und Reflexion zurückgeführt werden können. Der intramolekulare Kontrast der Moleküle innerhalb der Inseln entspricht vermutlich dem in den Ketten. Die nahezu senkrecht zur einer Substratachse ausgerichteten Arme erscheinen heller und weisen einen erhöhten Kontrast auf.

Interessant wäre es an dieser Stelle die elektronische Struktur der CuPc-Moleküle zu betrachten, um die Substrat-Adsorbat-Wechselwirkung besser verstehen zu können. STS-Messungen an einzelnen CuPc-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche haben in unseren Experimenten allerdings keine Molekülzustände erkennen lassen, so dass im folgenden Abschnitt globale Spektroskopie-Daten der besetzten Zustände dargestellt werden, die in Kooperation mit der AG Prof. Umbach/Reinert an der Universität Würzburg entstanden sind.

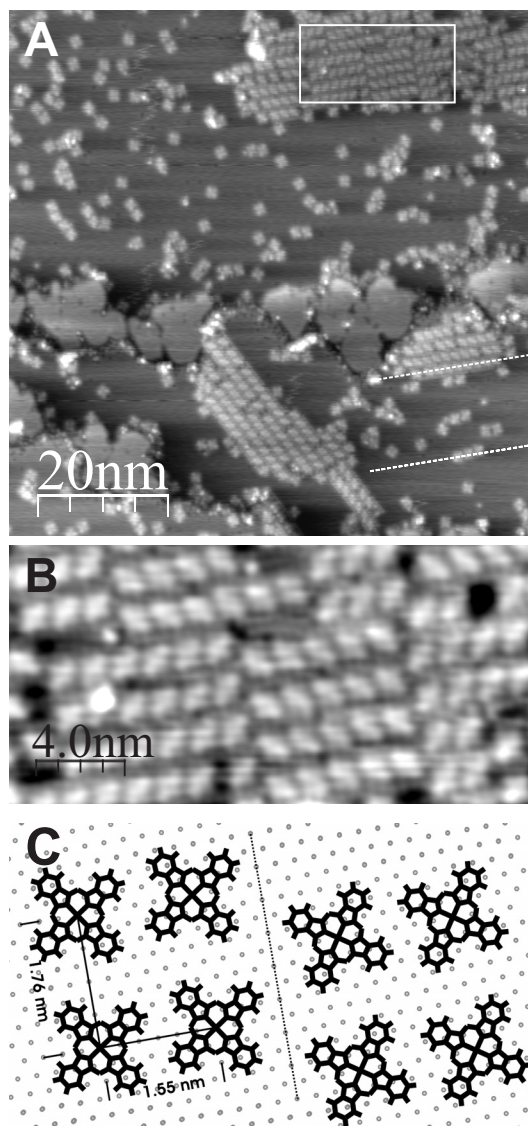


Abbildung 5.11: STM-Bilder: 0,5 ML CuPc auf Cu(111). a) Einzelne CuPc-Moleküle, CuPc-Moleküle angeordnet in Ketten und geordneten Domänen ($\approx 40\%$) können beobachtet werden ($90 \text{ nm} \times 90 \text{ nm}$). Die Ketten weisen unterschiedliche Orientierungen relativ zum Substrat auf, erkennbar an den durch gestrichelte Linien hervorgehobenen Molekülketten. b) Ein vergrößerter Ausschnitt des eingerahmten Bereichs ($24 \text{ nm} \times 12 \text{ nm}$). Entsprechend der Spiegelsymmetrie konnten zwei rechtwinklige Einheitszellen identifiziert werden. Einheitszelle: $1,55 \text{ nm} \times 1,76 \text{ nm}$. Die Domänengrenze ist durch die gestrichelte Linie gekennzeichnet. $U_{Bias} = +0.9 \text{ V}$, $I_T = 200 \text{ pA}$. c): Modell der beiden Einheitszellen.

5.2.3 UPS-Messungen an CuPc auf Cu(111)

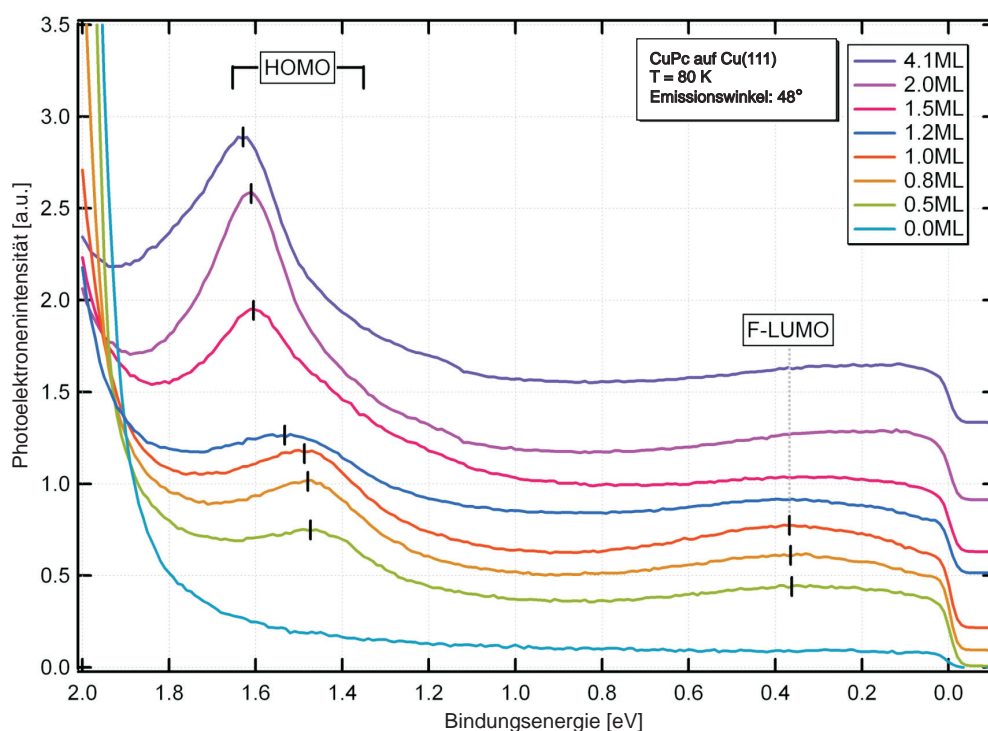


Abbildung 5.12: UPS-Spektren: CuPc auf Cu(111) bei verschiedenen Bedeckungen bei 80 K an der Probe.

Die Abhängigkeit der besetzten Zustände von CuPc-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche von der Bedeckung bei 80 K Probertemperatur ist in Abb. 5.12 dargestellt. Die Spektren sind unter einem Emissionswinkel von 48° gemessen worden, um zu gewährleisten, dass nur die Molekülzustände abgebildet werden. Das HOMO liegt unterhalb einer Monolage bei etwa 1,5 eV, wobei eine geringe Variation von etwa 15 meV zu höheren Bindungsenergien zu sehen ist. Die zweite Monolage ist gegenüber der ersten um 120 meV zu höheren Bindungsenergien verschoben.

Unterhalb der Fermikante, bei etwa 0,35 eV Bindungsenergie, ist ein Peak zu erkennen, der auf der unbedeckten Cu(111)-Oberfläche nicht zu sehen ist. Die substrat-induzierte Besetzung eines zuvor unbesetzten Molekülzustands muss dazu geführt haben, dass dieser nun unterhalb der Fermikante liegt. Dieser Zustand wird als

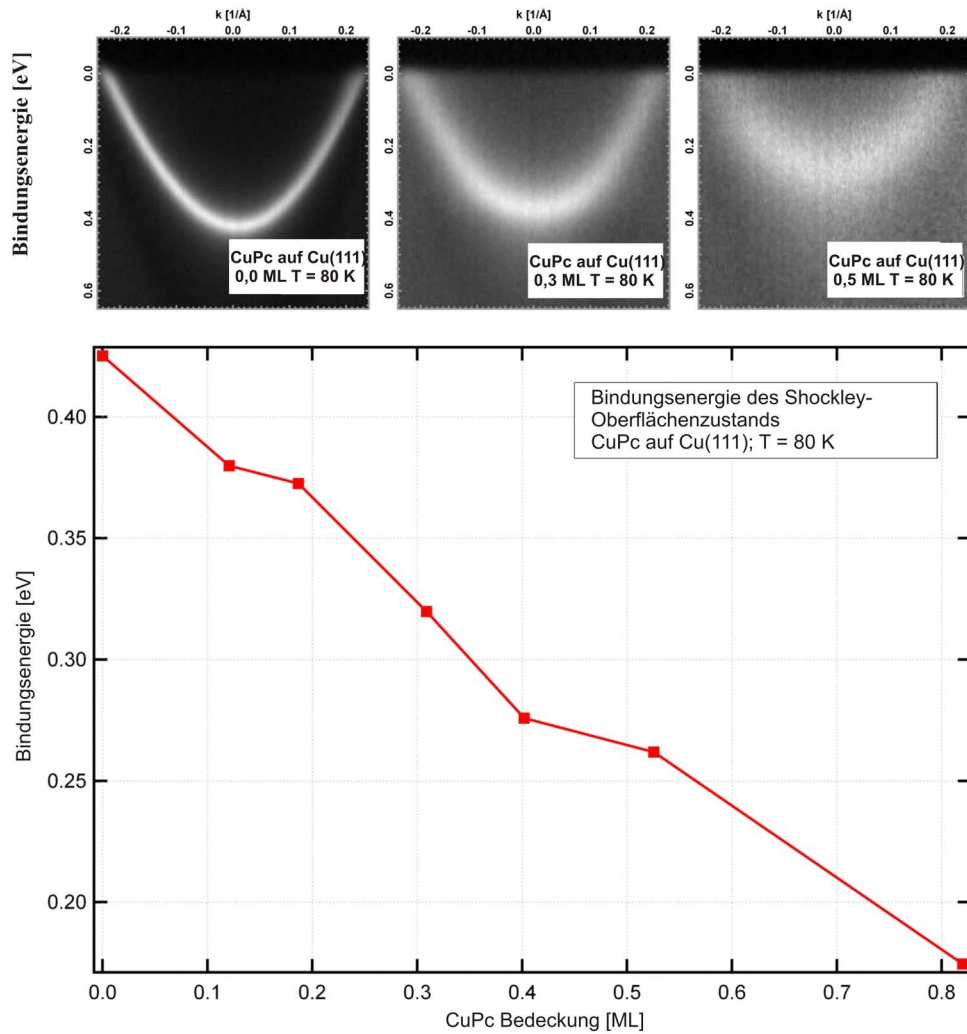


Abbildung 5.13: Bindungsenergie des Shockley-Oberflächenzustands in Abhängigkeit von der CuPc-Bedeckung. Die Bindungsenergie des Oberflächenzustands verschiebt sich durch Zunahme der CuPc-Bedeckung zu niedrigeren Bindungsenergien. Über dem Diagramm sind ARUPS-Daten vom Shockleyzustand abgebildet: Von links nach rechts bei 0 ML, 0,3 ML und 0,5 ML CuPc-Bedeckung.

F-LUMO bezeichnet und ist bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage nur noch schwach zu erkennen. Die Bindungsenergie des Shockley-Oberflächenzustands zeigt eine lineare Abhängigkeit von der CuPc-Bedeckung im Bereich unter einer Monolage, siehe Abb. 5.13. Mit zunehmender Bedeckung ist eine Abnahme der Bindungsenergie zu beobachten.

5.3 Rechnungen

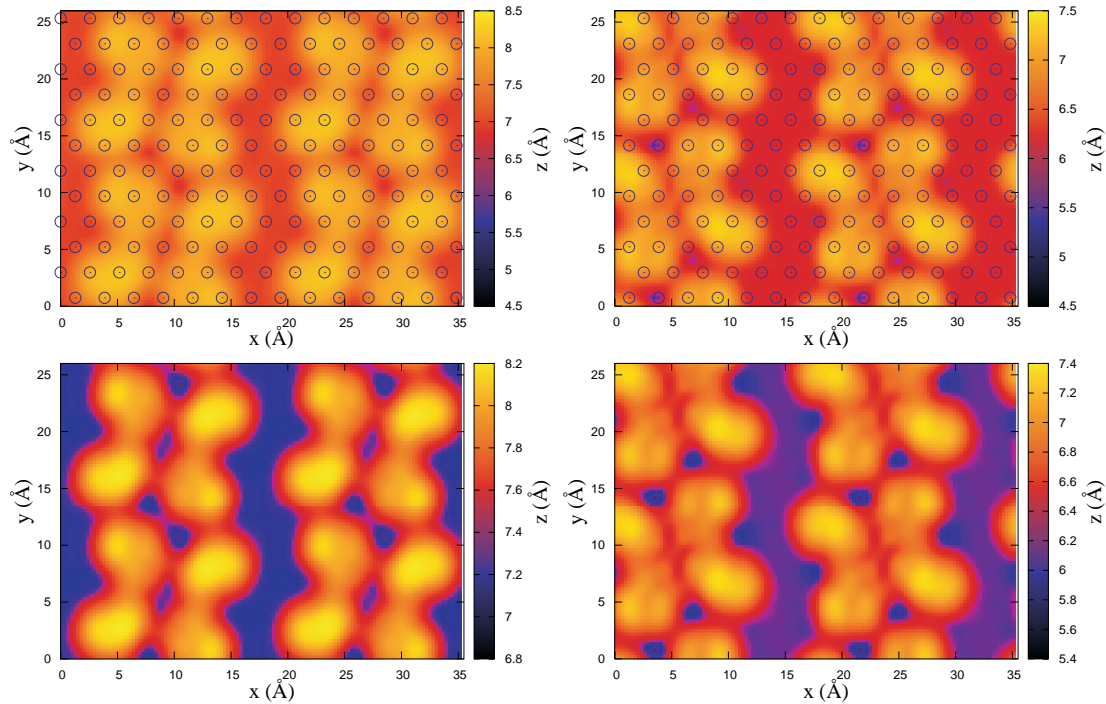


Abbildung 5.14: DFT-Rechnungen von CuPc auf Cu(111): Oben ist jeweils die oberste Kupferlage mit dargestellt. Unten sieht man jeweils simulierte STM-Bilder zu den entsprechenden Überstrukturen. Die Moleküle zeigen eine zweizählige Symmetrie. Für die Rechnungen wurde eine Spannung von $-0,5$ V an der Probe vorgegeben, wobei U_{Bias} in den Simulationen im Vergleich zu experimentellen Ergebnissen unterschätzt wird, d.h. mit größeren Tunnelspannungen im Experiment zu vergleichen sind.

In Abb. 5.14 sind die Ergebnisse vorläufiger DFT-Rechnungen zu dem System CuPc auf Cu(111) dargestellt. Die Rechnungen wurden von Nicolas Lorente³ durchgeführt. Die Moleküle wurden auf fünf Lagen Kupfer, in einer $25 \text{ Å} \times 35 \text{ Å}$ großen Zelle relaxiert, wobei zunächst nur von zwei vorgegebenen Orientierungen ausgehend gerechnet wurde. Man findet zwei stabile Konfigurationen, eine On-Top- und eine Hollow-Position,⁴ wobei letztere energetisch um 300 meV günstiger ist. Der Abstand

³Centro de Investigaciones en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2), Spanien.

⁴Hollow-Position meint die Stelle in der Mitte von drei Substratatomten.

der Moleküle ist im Vergleich zum Experiment zu gering, was allerdings an einer zu klein gewählten Simulationszelle liegen könnte. Alle vier Bilder zeigen gerechnete STM-Daten des Systems, wobei jeweils oben zusätzlich die oberste atomare Lage des Cu(111)-Substrats eingezeichnet ist. Die linken Bilder zeigen, die experimentell gefundene, On-Top-Adsorptionsgeometrie von CuPc auf Cu(111) und die rechten die Hollow-Position. Für die Simulation der STM-Bilder wurde eine Spannung von -0,5 V an der Probe vorgegeben, so dass die besetzten Zustände in die Simulationen eingehen. Die Orientierung der CuPc-Moleküle auf der On-Top-Position, stimmt gut mit den experimentellen Daten überein. Zwei gegenüberliegende Arme, die parallel zu einer Substratsymmetrieachse ausgerichtet sind, erscheinen in der STM-Simulation heller als die anderen zwei CuPc-Arme. Die Symmetrie der CuPc-Moleküle ist den theoretischen Ergebnissen zufolge auf die gleiche Weise reduziert, wie es auch im Experiment beobachtet wird.

5.4 Diskussion

Die Analyse des Datensatzes zu CuPc auf Cu(111) ergibt, dass die freien Moleküle einen favorisierten Adsorptionsplatz einnehmen. Für Submonolagenbedeckungen findet man Ringe in den LEED-Daten, die auf einen charakteristischen Abstand zwischen den CuPc-Molekülen zurückschließen lassen. Diese langreichweitige Wechselwirkung zwischen den CuPc-Molekülen könnte durch eine substratvermittelte repulsive Wechselwirkung der CuPc-Moleküle auf dem Cu(111)-Substrat bestimmt sein. *Stadler et al.* haben anhand von SPA-LEED Experimenten an CuPc und SnPc auf Ag(111) solch eine repulsive intermolekulare Wechselwirkung, erzeugt durch Donations/Rückdonations-Prozesse, nachgewiesen [91]. Der Wettbewerb benachbarter Moleküle im Donations/Rückdonations-Prozess wird als die Ursache der langreichweitigen repulsiven Wechselwirkung gesehen. Diese Prozesse intensivieren sich mit zunehmender Molekül-Substrat-Wechselwirkung und sind entsprechend dominanter für CuPc auf Cu(111) zu erwarten. Aus UPS-Messungen kann gefolgert

werden, dass die Wechselwirkung zwischen CuPc und Cu(111) stärker ist als die zwischen CuPc und Ag(111). Während auf dem Ag(111) das ehemalige LUMO nur teilweise gefüllt wird [92], ist das F-LUMO auf dem Cu(111) vollständig gefüllt. Die lineare Verschiebung des Oberflächenzustands in Richtung E_F deutet darauf hin, dass Elektronen vom Oberflächenzustand in unbesetzte Molekülzustände übergehen. Der Rückdonationsprozess für das System CuPc auf Cu(111) könnte also aus dem Oberflächenzustand in das LUMO der CuPc-Moleküle stattfinden. Ein ähnlicher Ladungstransfer vom Substrat in ein organisches Molekül wurde auch für andere organische Systeme, wie z.B. dem PTCDA beschrieben [48, 93]. Den STS-Messungen waren keine Informationen über besetzte Molekülzustände zu entnehmen, da die d-Bänder des Kupfersubstrats zu dominant sind, und die Resonanzen der Moleküle, aufgrund ihrer schwachen Intensität, im Rauschen untergehen.

Die freien CuPc-Moleküle sind jeweils an einer der Cu(111)-Symmetrieachsen ausgerichtet und befinden sich auf einer On-Top-Position über einem Substratkupferatom. Außerdem sind zwei gegenüberliegende CuPc-Arme entlang einer Symmetrieachse des Substrats ausgerichtet. Dieser Adsorptionsplatz konnte auch mit ersten DFT-Rechnungen gefunden werden, wobei eine zweite Adsorptionskonfiguration, die sich aus den Simulationen ergibt, nicht beobachtet werden konnte. Die Bestimmung des Adsorptionsplatzes aus STM-Daten ist grundsätzlich nicht eindeutig, da je nach Beschaffenheit der Tunnelspitze der atomare Kontrast im Substrat auch invertiert erscheinen kann [94]. Dies würde dann zu der Hollow-Position als Adsorptionsplatz führen, die den Rechnungen nach die energetisch günstigere ist. Allerdings spricht der intramolekulare Kontrast für die dargestellte On-Top-Position. Die heller erscheinenden Arme liegen, bei einem On-Top-Adsorptionsplatz, zentral auf einem Substratatom. Dies ist eine mögliche Erklärung für den beobachteten Kontrast, der durch eine mechanische Deformation der CuPc-Arme bedingt wäre. Darüber hinaus ist ein invertierter atomarer Kontrast bei der Abbildung von Metalloberflächen mit einem STM häufig daran zu erkennen, dass die Maxima nicht rundlich erscheinen,

sondern die Minima, wie bei einem Negativbild [94]. In unseren STM-Daten ist dies nicht der Fall.

Die Adsorptionsgeometrie eines Moleküls auf einem Substrat kann bedeckungsabhängig sein. Ab einer Bedeckung von etwa einer halben Monolage findet man in unseren Daten Molekülketten und geordneten Inseln. Der intramolekulare Kontrast der CuPc-Moleküle in den Ketten und Inseln unterscheidet sich von dem der isolierten CuPc-Moleküle und könnte auf eine andere Adsorptionsgeometrie hindeuten (siehe weiter unten in der Diskussion). Auch für CuPc auf Ag(111) wurden bedeckungsabhängige Phasenübergänge hin zu dichteren Packungen der Moleküle beobachtet [91]. Dabei beobachten die Autoren keine plötzlichen Übergänge von einer zur nächsten Überstruktur, sondern fließende, die ebenfalls über die substratvermittelte repulsive Wechselwirkung der Moleküle bestimmt wird. Die vorgestellten DFT-Rechnungen beschreiben die Adsorptionsgeometrie einer geordneten Struktur. Es ist also möglich, dass für höhere Bedeckungen auch weitere Adsorptionsplätze existieren.

Prinzipiell führt die Kombination der vierzähligen Molekülsymmetrie und der sechszähligen Substratsymmetrie zu einer zweizähligen Symmetrie. Dennoch beobachtet man, dass meist die vierzählige Symmetrie auch auf (111)-orientierten Substraten beibehalten wird, siehe [65, 67]. Auf Cu(111) hingegen beobachten wir, wie auch *Chang et al.* [89], ausschließlich CuPc-Moleküle mit einer zweizähligen Symmetrie was auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen Substrat und Molekül, selbst für freie Moleküle, hindeutet. Befinden sich die Moleküle in unmittelbarer Nähe zueinander, so führt die intermolekulare Wechselwirkung zu einer ähnlichen Symmetriereduktion. Allerdings scheint diese dominant zu sein, da der Kontrast zwischen hellen und dunklen Armen in den Molekülketten vertauscht und verstärkt ist. Die Arme, die bei den einzeln adsorbierten Molekülen hell erscheinen, sind in Ketten und Inseln dunkel und umgekehrt erscheinen die dunkleren Arme hell. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass die Moleküle in den Ketten einen anderen Adsorptionsplatz, möglicherweise die laut Rechnungen energetisch günstigere Hollow-Position, einnehmen. Eine Seite der rechteckigen Einheitszelle von geordneten CuPc-Domänen ist an einer der

Substratachsen ausgerichtet, während die CuPc-Ketten eine abweichende Ausrichtung haben können. Ein Vergleich der gefundenen kommensurablen Überstruktur mit Raumtemperaturmessungen zeigt, dass die Raumtemperaturphasen eine dichtere Packung, also eine andere Überstruktur haben ($1,55 \text{ nm} \times 1,76 \text{ nm}$ vgl. $1,42 \text{ nm} \times 1,35 \text{ nm}$) [12]. Das deutet auf eine Bedeckungsabhängigkeit der CuPc/Cu(111)-Überstruktur hin, die ebenfalls durch Donations-Rückdonationsprozesse bestimmt wird.

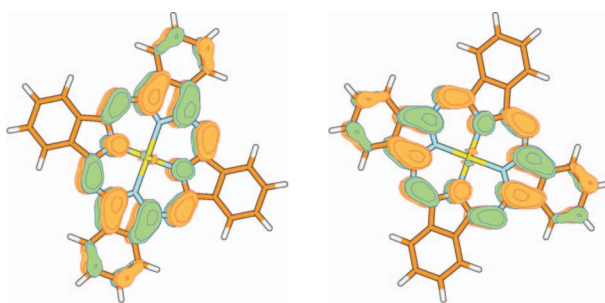


Abbildung 5.15: Simulationen der beiden entarteten e_g -Orbitale, die das LUMO des CuPc-Moleküls in der Gasphase bilden. Die Geometrieoptimierung wurde mit der *unrestricted open shell*-Methode unter Verwendung des B3LYP-Funktional und des 6-31G**-Basissets durchgeführt [95]. Die Struktur, sowie die Molekülorbitale wurden mit MOLDEN dargestellt [96]. Die Rechnungen wurden von Oliver Weingart (Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen) durchgeführt.

Es sind verschiedene Prozesse bekannt, die ein Telegraphenrauschen im STM verursachen können. So wurde gezeigt, dass Konformationsänderungen bei Phenylen-Ethylen-Oligomeren ein Schalten im Tunnelstrom zwischen zwei diskreten Niveaus verursacht [97]. Geringfügigere Modifikationen des Systems sind Ursachen des Telegraphenrauschens, das von *Liljeroth et al.* beschrieben wurde [98]. Das Schalten von Wasserstoffbindungen zwischen zwei Bindungsstellen innerhalb eines Naphthalocyanin-Moleküls, das einer Rotation von dessen LUMO um 90° entspricht, ist ein Schritt auf dem Weg zu einem einmolekularen Schalter. Bei CuPc auf Cu(111) existiert eine Bistabilität in dem System, so dass Fluktuationen im Tunnelstrom auftreten, sobald die Tunnelspitze, bei negativen Spannungen an der Probe, mit den freien

Molekülen wechselwirkt. Spezifische Regionen der Moleküle zeigen ein Schalten zwischen zwei Zuständen. Dieses Schalten tritt nicht auf, wenn die Moleküle mit anderen Adsorbaten oder Stufenkanten wechselwirken, so dass das Molekül in einem der beiden Zustände stabilisiert ist. Eine mögliche Erklärung für das Telegraphenrauschen über den CuPc-Armen könnte sein, dass die Tunnelspitze eine Konformationsänderung an den Molekülen verursacht. Während die Arme, die parallel zu einer Substratachse liegen, möglicherweise stärker an das Substrats gekoppelt sein könnten, lassen sich möglicherweise die Arme senkrecht zur Substratachse von der Spitze spontan in eine andere Adsorptionskonfiguration versetzen. Denn gerade die Arme, bei denen der Benzolring quasi auf einer Hollow-Position ist, zeigen das Rauschen verstärkt. Man kann sich vorstellen, dass die Arme nicht so definiert gebunden sind wie die anderen Arme und durch die Wechselwirkung mit der Spitze zeitweise Bindungen zur Spitze aufbauen und lösen. Es bleibt die Frage offen, zwischen welchen Molekülzuständen das Schalten stattfindet. Da das Rauschen nur bei negativen Tunnelspannungen beobachtet werden, müssen die besetzten Zustände der Moleküle beitragen. Vereinfachend kann angenommen werden, dass der größte Anteil am Tunnelstrom von dem ehemaligen LUMO stammen müsste, da dieser am nächsten an E_F liegt und die Elektronen in ihm die geringste Barrierenhöhe vorliegen haben. Wie in Abb. 5.15 dargestellt, besteht das LUMO des CuPc-Moleküls aus zwei entarteten e_g -Zuständen, jeweils entlang einer Molekülachse, die zwei gegenüber liegende Molekülarme verbindet [99, 100]. Die Entartung der LUMO-Zustände führt zu der D_{4h} -Symmetrie des CuPc-Moleküls in der Gasphase. Aufgrund der inäquivalenten Substrat-Molekül-Wechselwirkung könnte die Entartung aufgehoben worden sein. Dabei ist unklar, ob der Ladungstransfer oder die geometrische Deformation des Moleküls ursächlich für die Aufhebung der Entartung wäre. Unterstützt wird die Annahme zusätzlich durch theoretische Arbeiten, die eine Aufhebung der Entartung bei Me-Pc-Molekülen durch Ladungstransfer vorhersagen [101]. Erste DFT-Rechnungen bestätigen eine geringfügige Aufhebung der Entartung des LUMO⁵.

⁵Nach einer Korrespondenz mit Prof. Lorente (CIN2) ist das Rauschen ein elektronischer Effekt.

Man könnte vermuten, dass der Tunnelstrom nur lokal über einem der ehemaligen LUMO-Zustände das Telegraphenrauschen zeigt und nicht über dem gesamten Molekül. Je nach geometrischer Konformation könnte die Kopplung des LUMO-Orbitals entlang der rauschenden Arme zum Substrat verschieden sein, in der Form, dass durch den einen Kopplungskanal mehr Strom fließt als durch den anderen.

6 PTCDA auf ultradünnen NaCl-Schichten auf Cu(111)

6.1 Einleitung

Das Molekül PTCDA ist eines der am intensivsten untersuchten Modellsysteme unter den organischen Halbleitern. Es zeigt langreichweitige Ordnung auf einer Vielzahl von Substraten, was im Wesentlichen eine Konsequenz der Ladungsverteilung des Moleküls ist. In zahlreichen Veröffentlichungen wird das Interface zwischen PTCDA und leitenden Oberflächen untersucht. Es findet sich, dass die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche der Herringbone-Struktur der [102]-Ebene des Festkörpers ähnelt [102]. Die Wechselwirkung zwischen Metallen und organischen Molekülen führt häufig zu Veränderungen der optischen und elektronischen Eigenschaften der Moleküle. Die Molekülzustände können verschoben, durch Ladungstransfer besetzt oder entleert werden und somit ihre Festkörpercharakteristika verlieren [48]. Im Hinblick auf künftige Anwendung organisch-basierter Elektronik über einen Bottom-Up-Ansatz ist es interessant, diese elektronisch vom Substrat zu entkoppeln. Ein Ziel ist es, geordnete Strukturen auf Isolatoren kontaktieren zu können. Organische Halbleiter auf Isolatoroberflächen bilden in aller Regel Kristallite, zeigen also Volmer-Weber-Wachstum [103]. So finden sich auch für PTCDA hohe Kristallite, deren oberste Lage die Herringbone-Struktur zeigt, beispielsweise auf den Alkalihalogeniden NaCl, KCl [46] und KBr [59, 103]. Auf NaCl und KCl ist es kürzlich gelungen, Monolageninseln von PTCDA zu charakterisieren, die in beiden Fällen

eine zum Substrat kommensurable Square-Phase¹ zeigen. Diese metastabilen Inseln entnetzen die Oberfläche allerdings ab einer kritischen Bedeckung und bilden dreidimensionale Kristallite aus [58, 104]. Dünne Isolatorfilme auf metallischen Einkristallen haben die methodischen Möglichkeiten entscheidend erweitert, indem sie es ermöglichen, einzelne vom Substrat entkoppelte Moleküle mittels STM und STS zu untersuchen (siehe dazu Kapitel 2.4.2). Das Wachstum von PTCDA auf dünnen isolierenden Filmen wurde als erstes an dem System KBr auf Ag(111) von *Loppacher et al.* vorgestellt [105]. Auf der reinen Silberoberfläche sind die PTCDA-Moleküle in der bekannten Herringbone-Struktur angeordnet, während auf der ersten sowie auf der zweiten Monolage KBr davon deutlich abweichende Anordnungen beobachtet wurden. In diesem Kapitel wird das initiale Wachstum von PTCDA auf ultradünnen NaCl-Schichten auf einem Cu(111)-Einkristall vorgestellt. Die Moleküle sind bevorzugt an den polaren Kinken der monoatomaren NaCl-Inseln adsorbiert. Dies ist mit Ergebnissen aus Kraftfeld-Rechnungen konsistent. PTCDA bildet auf der freien Cu(111)-Oberfläche geordnete Inseln aus, die jedoch deutlich von den aus der Literatur bekannten Phasen abweichen [51, 106].

6.2 Experimentelle Ergebnisse

In Abb. 6.1 ist ein STM-Übersichtsbild von 0,1 ML PTCDA auf einem NaCl/Cu(111)-Substrat zu sehen. Es lassen sich drei Bereiche unterscheiden: Mit I gekennzeichnet sind freie Cu(111)-Bereiche auf der Probe. II hingegen sind Flächen, die mit mindestens zwei Monolagen NaCl bedeckt sind, worauf wiederum ab der dritten Lage kleine, rechteckige NaCl-Inseln (Bereich III) wachsen. Die Inseln zeigen eine typische Breite von 20 nm - 50 nm und sind eine atomare Lage hoch. Auf den freien Kupferflächen sind längliche PTCDA-Inseln mit weißen Pfeilen markiert, die an den Kupferstufenkanten nukleieren. Auf dem NaCl-Film sind die monoatomaren Stufen-

¹Unter einer Square-Phase versteht man eine Variation der Herringbone-Struktur, in der die Moleküle im rechten Winkel zueinander liegen.

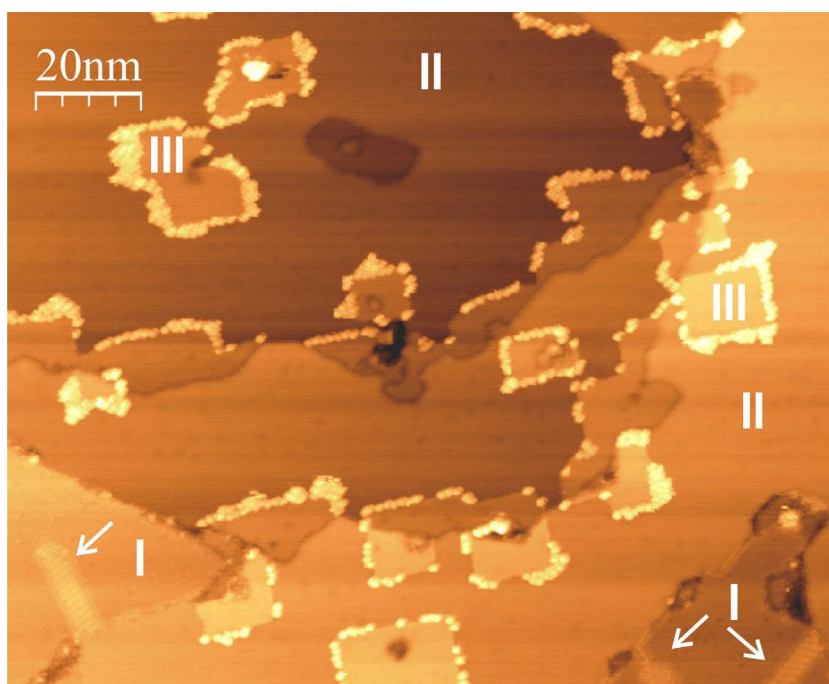


Abbildung 6.1: Übersicht: 0,1 ML PTCDA auf NaCl/Cu(111). Es können drei verschiedene Bereiche I, II und III auf der Probe identifiziert werden. I: reine Cu(111)-Oberfläche, II: mindestens zwei Monolagen dicker (100)-orientierter NaCl-Film mit PTCDA-Molekülen und III: (100)-orientierte NaCl-Inseln. $U_{Bias} = +2,1$ V, $I_T = 20$ pA. Die Spannung liegt an der Spitze an.

kanten der NaCl-Inseln mit PTCDA-Molekülen dekoriert, während auf den freien NaCl-Terrassen keine PTCDA-Moleküle gefunden werden konnten.

6.2.1 PTCDA auf einem dünnen NaCl-Film

0,1 ML PTCDA auf NaCl/Cu(111)

Eine geringfügige Bedeckung von etwa 0,1 ML PTCDA auf der NaCl/Cu(111)-Oberfläche erlaubt es, dass initiale Wachstum der PTCDA-Moleküle auf dem dünnen NaCl-Film zu studieren. Das Linienprofil entlang des weißen Pfeils ist in der Graphik rechts neben dem Bild in Abb. 6.2 dargestellt. Die Einfachstufe der dritten Lage erscheint hier $1,5 \text{ \AA}$ hoch, die vierte NaCl-Lage im oberen rechten Teil des

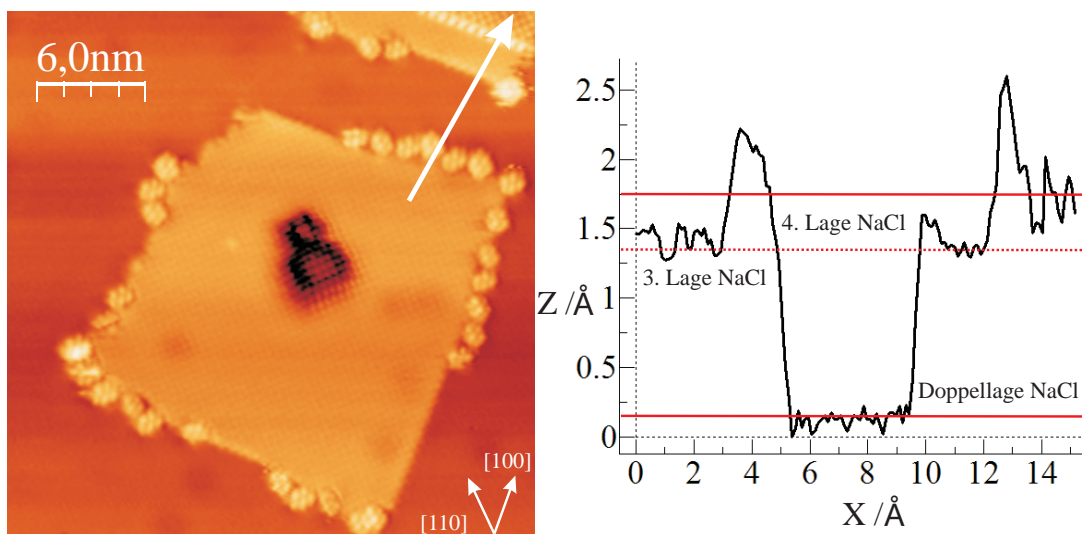


Abbildung 6.2: Einzelne PTCDA-Moleküle adsorbieren an monoatomaren NaCl-Stufenkanten. Die Insel ist (100)-orientiert, wie auch der doppelagige NaCl-Film darunter. Am oberen rechten Rand des STM-Bildes kann die vierte NaCl-Lage erkannt werden, die der Orientierung der Unterlage folgt. Das Linienprofil entlang des weißen Pfeils ist rechts dargestellt. Die Höhe der NaCl-Stufen erscheint niedriger als deren tatsächliche Höhe [107]. $U_{Bias} = 0,74$ V, $I_T = 10$ pA. Die Spannung liegt an der Spitze an.

Bildes ist kaum mehr als Stufe im Linienprofil zu identifizieren. Zu erkennen ist nur noch die Korrugation der einzelnen Atome. Etwa in der Mitte der NaCl-Insel ist eine scheinbare Mulde zu sehen. Die Auswertung der Daten hat gezeigt, dass die meisten Inseln derartige Mulden aufweisen. Bei genauer Betrachtung fällt auf, dass die atomare Ordnung der (100)-orientierten Insel erhalten ist. Demnach ist es unwahrscheinlich, dass die Stelle tatsächlich zerstört ist. Vielmehr scheint die Leitfähigkeit vermindert zu sein, was dazu führt, dass die STM-Spitze näher an die Probe fährt, um den Strom konstant halten zu können.

Die PTCDA-Moleküle besetzen definierte Adsorptionsplätze an den Kanten der monoatomaren NaCl-Stufen. In Abb. 6.2 ist zu sehen, wie PTCDA-Moleküle an NaCl-Inseln adsorbiert sind. Die mit PTCDA bedeckten Kanten sind nicht gerade, sondern

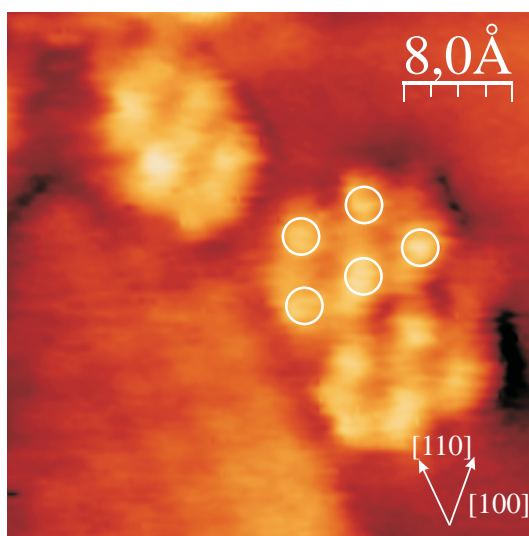


Abbildung 6.3: Hochaufgelöstes STM-Bild von drei PTCDA-Molekülen an einer NaCl-Insel. Die zwei nebeneinanderliegenden Moleküle sind an einer (110)-orientierten Kante adsorbiert. Das dritte Molekül ist relativ zu den anderen beiden um 90° verdreht. $U_{Bias} = 0.7$ V, $I_T = 50$ pA. Die Spannung liegt an der Spitze an.

haben Kinken. Auf der anderen Seite sind die geraden, kinkenfreien Stufenkanten nicht mit PTCDA dekoriert.

Ein hochaufgelöstes STM-Bild ist in Abb. 6.3 zu sehen. Drei PTCDA-Moleküle, die an einer NaCl-Insel adsorbiert sind können beobachtet werden. Zwei benachbarte PTCDA-Moleküle sind mit ihrer kurzen Seite, also den Sauerstoffenden, an einer (110)-orientierten Stufe adsorbiert. Die Orientierung der Stufe lässt sich mit Hilfe der atomaren Auflösung der NaCl-Insel bestimmen. Das dritte Molekül ist relativ zu den anderen beiden um 90° gedreht. Es zeigt sich, dass die Kanten, an denen PTCDA-Moleküle adsorbiert sind, immer Kinken aufweisen und die (100)-orientierten Kanten unbelegt sind. Der Abstand der PTCDA-Moleküle zu den Stufen beträgt ca. 4 \AA .

In den Abb. 6.4 a) - c) sind ebenfalls PTCDA-Moleküle zu erkennen, die an NaCl-Stufenkanten (a), b)) und an einem Defekt auf der NaCl-Terrasse c) adsorbiert sind. Die Orientierung der PTCDA-Moleküle, die unmittelbar an der Stufenkante adsorbiert sind, ist vorgegeben durch die Orientierung der Stufenkante. Die Moleküle, die an andere PTCDA-Moleküle angrenzen und auf der NaCl-Terrasse liegen, wei-

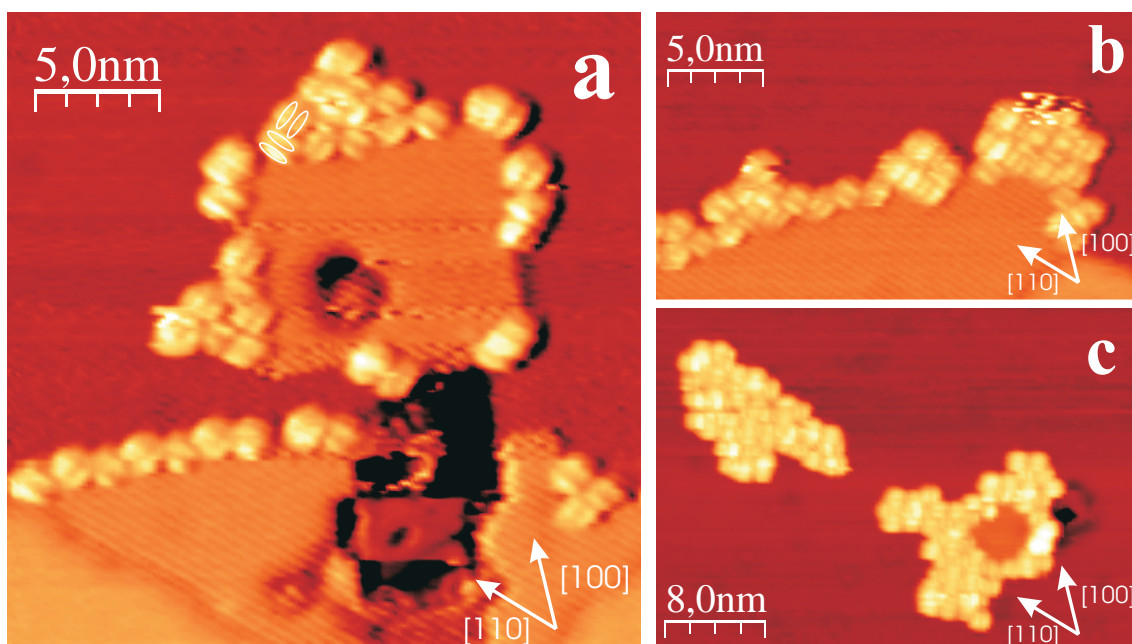


Abbildung 6.4: Dargestellt sind PTCDA-Moleküle, die an NaCl-Stufenkanten und an einem Defekt auf der NaCl-Terrasse adsorbiert sind. a), b): $U_{Bias} = 2,2$ V, $I_T = 20$ pA. Abb. c) wurde mit derselben Spitze wie a) und b) aufgenommen und zeigt eine PTCDA-Insel, die an einem Defekt des NaCl-Films gekeimt ist. ($U_{Bias} = 1,5$ V, $I_T = 10$ pA). Es gibt zwei Ausrichtungen der Moleküle mit einem relativen Winkel von 90° zueinander. Der intramolekulare Kontrast zeigt im Gegensatz zu Abb. 6.2 und 6.3 zwei längliche Maxima pro Molekül. Die Spannung liegt an der Spitze an.

sen zwei Orientierungen mit einem relativen Winkel von 90° zueinander auf. Die Struktur des (100)-orientierten NaCl-Substrates wird den Molekülen aufgeprägt. Die Richtungen der NaCl-Unterlage sind durch weiße Pfeile am unteren Ende der jeweiligen Bilder angegeben. Die Wachstumsrichtung der Moleküle folgt einer polaren Achse des Substrats, zu erkennen am oberen Rand der NaCl-Insel in Abb. 6.4 a).

0,4 ML PTCDA auf NaCl/Cu(111)

Wird nun die PTCDA-Bedeckung auf etwa 0,4 ML erhöht, so bilden die PTCDA-Moleküle auf dem NaCl-Film eine zweite Lage aus. Das zweidimensionale Inselwachs-

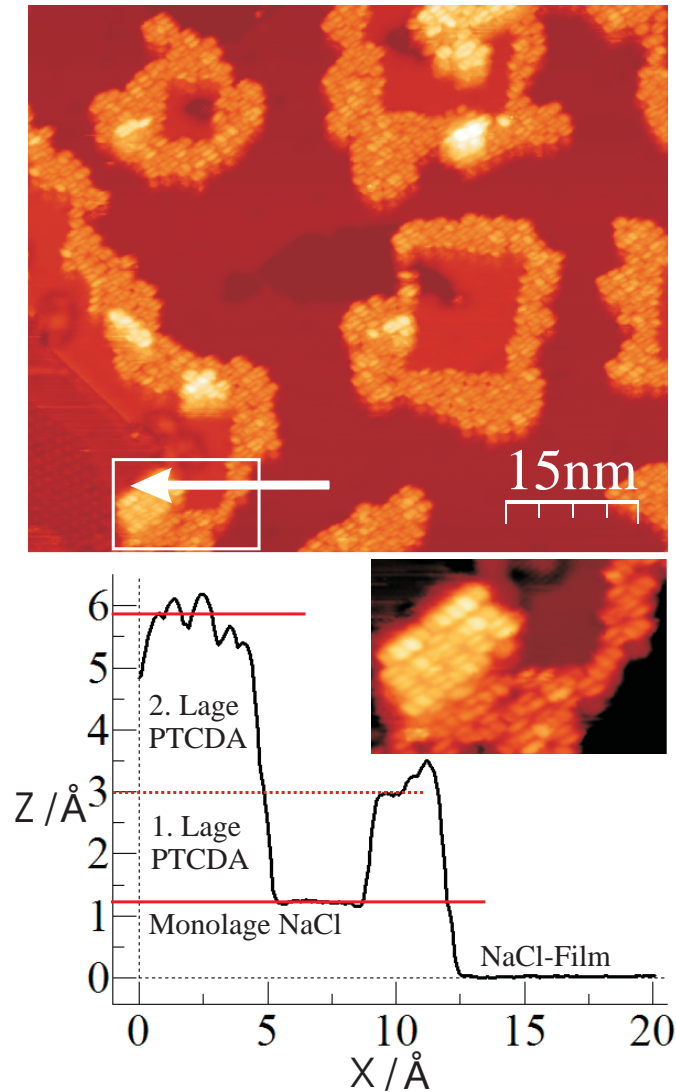


Abbildung 6.5: Ab einer Bedeckung von etwa 0,4 ML PTCDA auf einer NaCl/Cu(111)-Oberfläche beginnt das Wachstum einer zweiten PTCDA-Lage. Etwa 3 % des abgebildeten Bereichs sind mit PTCDA-Molekülen in der zweiten Lage bedeckt. Das Linienprofil entlang des Pfeils im oberen STM-Bild ist unten in der Grafik abgebildet. Zwei Lagen PTCDA erscheinen mit einer Höhe von 6 Å. Ein vergrößerter Ausschnitt des Bereichs im Kasten ist unter dem Bild rechts zu sehen. Die PTCDA-Moleküle in der zweiten Lage haben die gleichen Orientierungen wie die der ersten Lage auf dem NaCl-Film. $U_{Bias} = 1,8$ V, $I_T = 75$ pA. Die Spannung liegt an der Probe an.

tum der PTCDA-Moleküle geht in ein dreidimensionales Inselwachstum über. Der NaCl-Film wird nicht benetzt, sondern es wird ein Volmer-Weber-Wachstumsmodus beobachtet (siehe Abb. 6.5). Die erste PTCDA-Lage reicht etwa 5 nm bis 10 nm um die NaCl-Inseln der dritten Lage herum. Dem Linienprofil, zugehörig zum weißen Pfeil, kann eine scheinbare Höhe von etwa 6 Å für zwei Lagen PTCDA zugeordnet werden. In der Literatur findet sich ein Lage-für-Lage-Abstand von 3,2 Å für die Festkörperphasen von PTCDA [46]. In dem vergrößerten Ausschnitt auf der rechten Seite der Grafik lässt sich die zweite Lage PTCDA-Moleküle auf der ersten erkennen. An der Ausrichtung der Moleküle wird ersichtlich, dass es in der zweiten Lage PTCDA ebenfalls zwei Orientierungen mit einem relativen Winkel von 90° gibt. Die Moleküle sind relativ zum Substrat ausgerichtet wie die der ersten Lage PTCDA auf NaCl. Sie folgen einer polaren Richtung des Substrates, sind allerdings nicht langreichweitig geordnet.

Der intramolekulare Kontrast der PTCDA-Moleküle auf dem NaCl-Film zeigt in Abb. 6.2 und 6.3 fünf Maxima pro Molekül. Demnach erscheinen die PTCDA-Moleküle in diesen STM-Daten mit einer von der D_{2h} -Symmetrie der PTCDA-Moleküle in der Gasphase abweichenden Symmetrie. Im Gegensatz dazu erscheinen die PTCDA-Moleküle in den Abb. 6.4 und 6.5 mit zwei länglichen Maxima pro Molekül.

6.2.2 PTCDA auf Cu(111)

Bedingt durch die Präparationsweise der NaCl-Schicht und der gewählten PTCDA-Bedeckung lassen sich verschiedene Bereiche auf der Probe finden. Der größte Anteil der angebotenen PTCDA-Moleküle adsorbiert auf der Kuperoberfläche, im oberen Abschnitt mit I bezeichnet (siehe Abb. 6.1). Diese Moleküle sind in Inseln arrangiert, die dabei immer von Cu(111)-Stufenkanten aus wachsen.

Zwischen den Inseln wird die Kuperoberfläche rauh dargestellt. Bei genauerer Betrachtung der Inseln lässt sich feststellen, dass einige Moleküle am Rand der geordne-

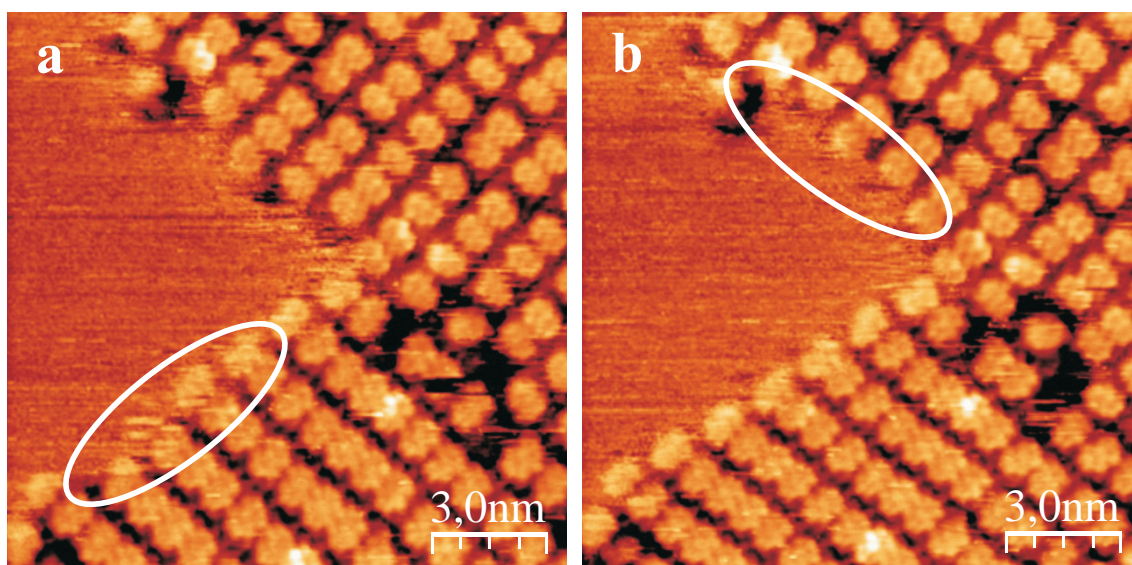


Abbildung 6.6: Die beiden STM-Bilder (vgl. Abb. 6.7 c), d)) wurden nacheinander an der gleichen Stelle aufgezeichnet. Die weißen Ellipsen deuten auf die Stellen der Probe, an denen Moleküle, relativ zum anderen Bild, fehlen ($15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$). a): $U_{Bias} = 1,7\text{ V}$, $I_T = 50\text{ pA}$; b): $U_{Bias} = 1,6\text{ V}$, $I_T = 50\text{ pA}$.

ten Bereiche mobil sind. Die STM-Bilder in Abb. 6.6 a) und b) wurden nacheinander aufgenommen, variiert wurde nur die Spannung um $0,1\text{ V}$ von Bild a) nach Bild b). An den Inselrändern ist zu sehen, dass mehrere Moleküle zugleich dazu gekommen sind oder fehlen. Die Bereiche, an denen Moleküle im Vergleich zum jeweils anderen Bild fehlen, sind durch Ellipsen hervorgehoben. Die Moleküle sind also mobil auf der Oberfläche und damit verantwortlich für die Rauheit der Topographie der Kupferflächen (siehe dazu auch Abb. 6.7 a), c), d)). Neben den PTCDA-Inseln ist vermutlich eine Art zweidimensionales Gas von mobilen Molekülen zu finden. Das verrauschte z-Signal kommt entweder durch ein Molekül an der Spitze zustande, das mitbewegt wird, oder durch mobile Moleküle die sich unter der Spitze bewegen.

Zwei verschiedene Inseltypen können anhand ihrer Form unterschieden werden. Bei Bedeckungen bis zu $0,5\text{ ML}$ dominieren längliche PTCDA-Inseln die Kupferflächen, die der hexagonalen Struktur der Cu(111)-Oberfläche folgend in sechs Orientierungen auftreten. Zusätzlich wurden auch Spiegeldomänen gefunden. Diese Inseln ha-

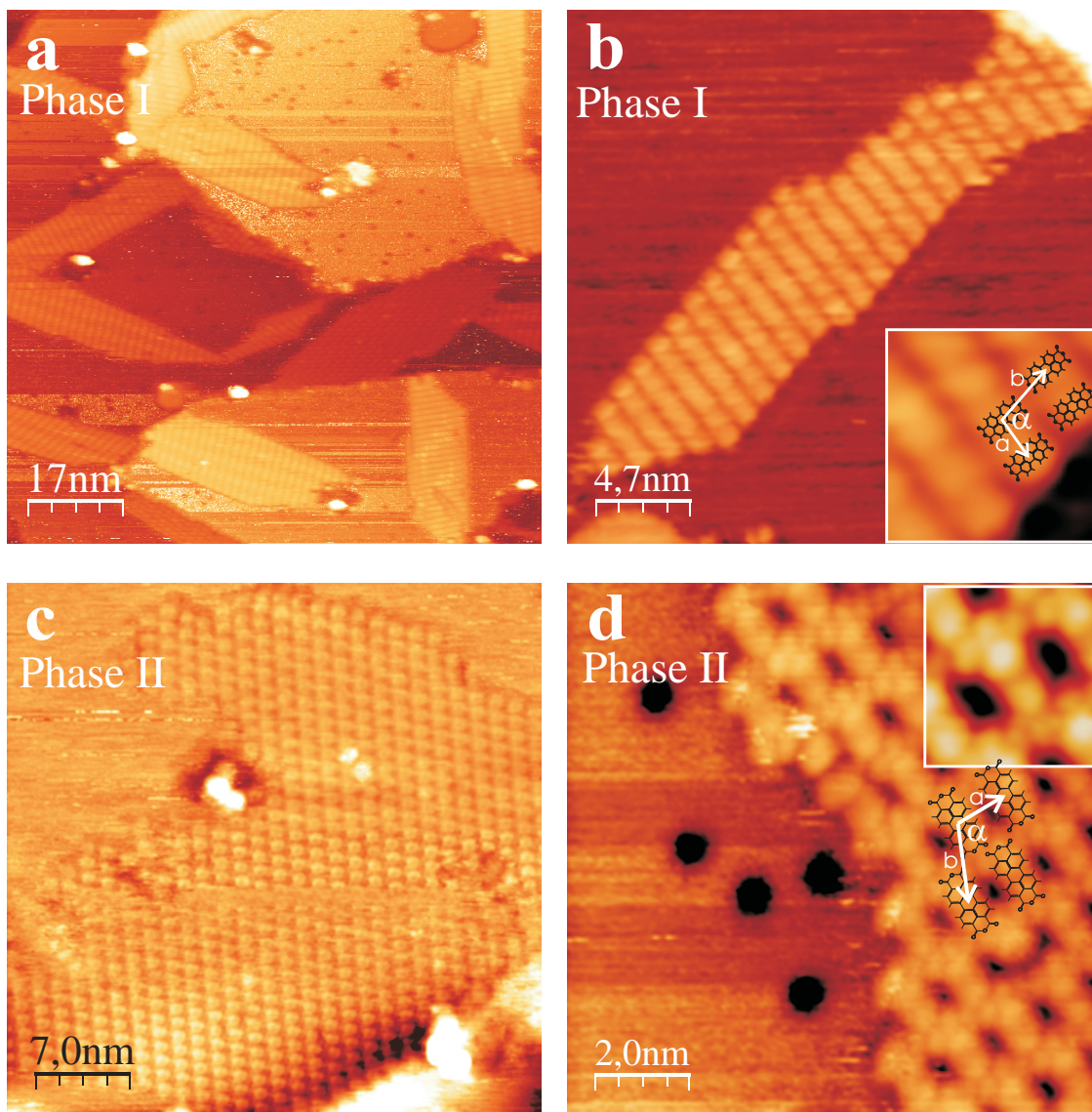


Abbildung 6.7: PTCDA-Moleküle bilden auf der Cu(111)-Oberfläche zwei verschiedene Rod-Strukturen aus. Meist finden sich längliche Inseln wie sie in a) und b) zu sehen sind. Die Einheitszelle dieser Phase I ist dichter gepackt als die der Phase II ($8,7 \text{ \AA} \times 14,4 \text{ \AA}$; $\alpha = 107^\circ$). In c) und d) ist die Phase II abgebildet, die ebenfalls aus einer Rod-Struktur aufgebaut ist ($12,3 \text{ \AA} \times 16,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 119^\circ$). a): $U_{Bias} = 2,1 \text{ V}$, $I_T = 45 \text{ pA}$, b): $U_{Bias} = 1,3 \text{ V}$, $I_T = 30 \text{ pA}$, c): $U_{Bias} = 2 \text{ V}$, $I_T = 45 \text{ pA}$; d): $U_{Bias} = 1 \text{ V}$, $I_T = 70 \text{ pA}$.

ben eine primitive rhombische Einheitszelle, die im Folgenden als Phase I bezeichnet werden soll. Am oberen Rand der Insel in der Abb. 6.7 b) können einige PTCDA-Moleküle identifiziert werden, die an dieser Stelle etwas weniger dicht in die Insel eingebunden sind. Die genaue Lage der Moleküle wurde aus einer Vielzahl von STM-Bildern ermittelt, die unter Variation der Tunnelspannung aufgenommen wurden. Die PTCDA-Moleküle liegen flach auf der Kupferoberfläche mit jeweils der langen Molekülseite an dem nächsten Molekül. Vier Skizzen der PTCDA-Moleküle wurden in einem vergrößerten Ausschnitt in Abb. 6.7 b) überlagert, um die Einheitszelle dieser Rod-Struktur,² Phase I, hervorzuheben ($a = 8,7 \text{ \AA}$, $b = 14,4 \text{ \AA}$, $\alpha = 107^\circ$). Die Phase II ist in Abb. 6.7 c) und d) zu sehen. Diese wächst ebenfalls von einer Kupferstufe aus, jedoch nicht in einer klar definierten, länglichen Inselform wie die Phase I, sondern eher flächig. Die einzelnen PTCDA-Moleküle sind ebenfalls in einer Rod-Struktur arrangiert, wobei die Einheitszelle hier eine größere Fläche beansprucht: ($a = 12,3 \text{ \AA}$, $b = 16,3 \text{ \AA}$, $\alpha = 119^\circ$). Mehr Details sind in Abb. 6.7 d) zu sehen: Auffällig sind rundliche Erhebungen an den kurzen Seiten der Moleküle, die bei einer Spannung von 1 V an der Spitze gemessen wurden. Ein vergrößerter Ausschnitt ist in d) eingearbeitet, um die intramolekulare Struktur zu verdeutlichen. Die zusätzlichen Strukturen zwischen den Molekülen könnten Na-Atomen zugeordnet werden.

6.3 Rechnungen

Um die experimentellen Ergebnisse der Adsorption einzelner PTCDA-Moleküle an NaCl-Stufen vertiefen und die Wechselwirkung zwischen polaren Molekülen und polaren Stufenkanten erläutern zu können, wurden molekulare Kraftfeld-Rechnungen durchgeführt. Ähnliche Rechnungen haben valide Ergebnisse für große Molekül-Domänen [108], für heterogene Molekül-Systeme [72, 109] und einzelne Molekü-

²In der Literatur wird häufig die Bezeichnung Rod-Struktur, aus dem Englischen für Stange, für diese Form der Einheitszellen verwendet, weil die Moleküle auf den ersten Blick an nebeneinander liegende Stangen erinnern.

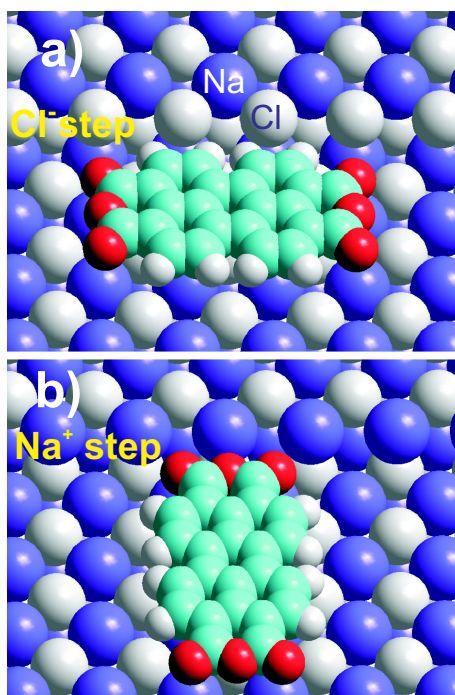


Abbildung 6.8: Position der Minimalenergie eines einzelnen PTCDA-Moleküls an zwei verschiedenen NaCl-Stufenkanten: a) Cl^- -Stufe, b) Na^+ -Stufe. Die Positionen wurden basierend auf Paarpotenzialen des AMBER-Kraftfeldes unter Berücksichtigung der elektrostatischen Kräfte durchgeführt, die eine wesentliche Rolle bei Molekülen wie dem PTCDA spielen. Die Rechnungen ergeben für die verschiedenen Stufenkanten Bindungsenergien von $E_{\text{Cl}} = -1,9 \text{ eV}$ und $E_{\text{Na}} = -2,2 \text{ eV}$.

le auf ionischen Substraten [110] liefern können. Diese Rechnungen basieren auf den empirischen Lennard-Jones-artigen Paarpotenzialen des AMBER-Kraftfeldes³ [111, 112, 113]. Zusätzlich wird die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Molekülen und Stufen berücksichtigt, indem den einzelnen Atomen des Substrates und der PTCDA-Moleküle Teilladungen zugeordnet wird ($\pm e_0$ für Na^+ - und Cl^- -Ionen). In diesem Fall ist zur Berechnung der Teilladungen das Programm Mulliken aus der Hyperchem Software verwendet worden. So kann der starken Polarität des Moleküls, bedingt durch die Elektronegativität der Sauerstoffatome der Anhy-

³Engl. assisted model building and energy refinement. Es ist eine Sammlung von Programmpaketen zur Simulation von Molekulardynamik.

dridgruppen, Rechnung getragen werden. Die experimentellen Ergebnisse werden in drei Situationen nachvollzogen. Zur Bestimmung der energetisch günstigsten Position eines einzelnen PTCDA-Moleküls ist seine Adsorption an einer unpolaren (100)-orientierten Stufe und an einer polaren Na- und Cl-Stufe entlang der (110)-Richtung ermittelt worden. Die polaren Stufenkanten sind energetisch eindeutig bevorzugt. Die berechneten Bindungsenergien sind $E_{Cl} = -1,9$ eV und $E_{Na} = -2,2$ eV und somit größer als die Bindungsenergie für die unpolare Stufe $E_{NaCl} = -1,6$ eV. Die optimalen Positionen für die polaren Stufenkanten sind der Abb. 6.8 zu entnehmen.

6.4 Diskussion

PTCDA auf NaCl/Cu(111)

Die PTCDA-Moleküle meiden die NaCl-Oberfläche, die meisten Moleküle sind auf den Cu(111)-Bereichen adsorbiert. Dies stützt die Annahme, dass die Bindungsenergie für PTCDA auf Cu(111) höher ist als auf NaCl(100). Das ist konsistent mit der Literatur zur Wechselwirkung dieser Systeme. Während für PTCDA auf Cu(111) eine Chemisorption nachgewiesen werden kann (siehe dazu Abb. 2.17) [48], liegt bei PTCDA auf NaCl eine van der Waals-Wechselwirkung (vdW-Wechselwirkung) vor.

Die bevorzugte Adsorption der PTCDA-Moleküle an polaren Stufenkanten ist ein Indiz für die Dominanz der elektrostatischen Kräfte bei der Wechselwirkung zwischen NaCl und PTCDA. Diese Hypothese wird zudem durch Kraftfeld-Rechnungen gestützt, die zeigen, dass die Bindungsenergie eines PTCDA-Moleküls an polaren NaCl-Kanten höher ist als an einer unpolaren Stufenkante. Bei genauerer Betrachtung wird festgestellt, dass die meisten Moleküle entweder mit ihrer kurzen Seite an einer Stufenkante anliegen oder aber mit zwei Seiten in eine Kinke eingebaut sind, so dass, wenn die Moleküle mit der kurzen Seite an einer Stufenkante adsorbiert sind, vermutlich vorwiegend Natriumkanten vorliegen, was auch von *Repp et al.* vermutet wird [41]. Es ist anzunehmen, dass die elektronegativen Sauerstoffenden mit

Na-Atomen stark wechselwirken.

Die Orientierung der PTCDA-Moleküle folgt den [110]-Substratrichtungen des NaCl-Substrats, wobei die Verteilung der beiden beobachteten Ausrichtungen zufällig ist. Auf einem NaCl-Einkristall hingegen wurde eine geordnete Square-Phase von PTCDA in der Monolage beschrieben [58]. Die Orientierung der Moleküle entlang der (110)-Richtung des NaCl-Substrates stimmt dabei mit den Ergebnissen dieser Arbeit überein, nur dass auf den dünnen NaCl-Filmen keine langreichweitige Ordnung zu erkennen ist. Häufig finden sich auch zwei Moleküle, die parallel angeordnet nebeneinander liegen, anstatt die erwartete Square-Phase auszubilden. Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse kann in den strukturellen Unterschieden der Substrate liegen. Das Gitter der Doppelage NaCl auf Cu(111) weist eine Stauchung von 2% im Vergleich zum Festkörper auf [40]. Dies kann die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung stören. Die Barriere für die Diffusion von PTCDA von dem NaCl-Film auf die erste PTCDA-Lage ist wie auch die Bindungsenergie vermutlich niedriger als auf metallischen Oberflächen, da bereits bei niedriger Bedeckung ein Höhenwachstum beobachtet wird. Das ist auch konsistent mit der Feststellung, dass auf NaCl-Einkristallen ab einer 'kritischen' Bedeckung die Monolage zugunsten einer Inselbildung aufgelöst wird [58].

In den hier vorgestellten STM-Daten werden zwei verschiedene Erscheinungsformen der PTCDA-Moleküle beobachtet. Während in Abb. 6.2 ein Molekül aus fünf Maxima besteht, die an das LUMO des freien PTCDA-Moleküls erinnern [114], finden sich in Abb. 6.5 zwei längliche Maxima pro PTCDA-Molekül. Diese Unterschiede können verschiedenen Geometrien der Tunnelspitzen zugeordnet werden, da eine STM-Abbildung von Zuständen der Spitze und der Probe abhängig ist (siehe Kap. 2.1.2). So zeigten *Deng et al.* [115] für Perylen auf Ag(110) anhand von STM-Daten und ergänzenden Rechnungen, dass mit einer reinen Wolframspitze das delokalisierte π -Elektronensystem des PTCDA-Moleküls abgebildet wird, wohingegen ein Perylen-Molekül an der vordersten Spitze die Tunnelbedingungen ändert und die Eigenschaf-

ten des metallischen Substrats hervorhebt. Mit einer Wolframspitze wurden immer zwei längliche Maxima pro PTCDA-Molekül beobachtet [116]. Ähnlich hierzu ist die in Abb. 6.5 gezeigte Struktur. Temirov *et al.* [93] haben anhand von dI/dV -Bildern gezeigt, dass das LUMO des PTCDA-Moleküls auf Ag(111) zwei Maxima an den langen Seiten des Moleküls zeigt. Die Asymmetrie der PTCDA-Moleküle in Abb. 6.2 und 6.4 ist der Tunnelspitze zuzuordnen und nicht der Molekül-Substrat-Wechselwirkung, da sie von der jeweiligen Tunnelspitze abhängt.

PTCDA auf Cu(111)

Die Anordnung der PTCDA-Moleküle auf den Kupferflächen lässt auf eine zusätzlich Wechselwirkung, neben der bereits bekannten Substrat-Molekül-Wechselwirkung, schließen. Im Gegensatz zu den bekannten Überstrukturen von PTCDA auf Cu(111) [12, 106], finden sich zwei Rod-Struktur auf den Kupferflächen des Cu(111)/NaCl-Substrates. In beiden Fällen liegen die Moleküle mit den Sauerstoffenden nahe beieinander, obwohl zu erwarten wäre, dass sich die gleich polarisierten Enden der PTCDA-Moleküle abstoßen. Wüsten *et al.* [117] haben gezeigt, dass das Dotieren von PTCDA mit Na zur bevorzugten Ausbildung von Na_2 -PTCDA führt. Eine Wechselwirkung von PTCDA mit dem Kochsalz könnte zu einem ähnlichen Ergebnis geführt haben, so dass sich mit dem Natrium Komplexe bilden, während die Chlor-Atome sich verflüchtigt haben. In Abb. 6.7 fallen Erhebungen zwischen den Molekülen auf. Dies könnten Fremdatome (in diesem Fall Na-Atome) sein, die zwischen den Molekülen sitzen und mit ihnen ein Molekül-Metall-Komplex bilden. Die Na-Atome neutralisieren teilweise die Ladungsverteilung, die durch die Elektronegativität der Sauerstoffe entsteht. Die meist beobachtete Herringbone-Struktur wird insbesondere durch die inhomogene Ladungsverteilung der PTCDA-Moleküle bedingt. Ohne diese werden nun auch abweichende Anordnungen, wie die Rod-Struktur hier, beobachtet, bei denen ursprünglich gleichnamig teilgeladene Bereiche der Moleküle zueinander benachbart sind. Diese Annahme wird zudem gestützt durch Experimente an K dotierten PTCDA-Inseln auf Ag(111). Strukturanalysen zeigen, dass die PTCDA-

Moleküle in den Inseln ebenfalls in Rod-Strukturen angeordnet sind⁴. Na und K sind Elemente der gleichen Hauptgruppe und verhalten sich ähnlich, so dass davon auszugehen ist, dass ähnliche Prozesse für die Umstrukturierung verantwortlich sind.

⁴Diskussion mit Mitarbeitern der AG Sokolowski, Universität Bonn

7 PTCDA und CuPc auf Cu(111)

7.1 Einleitung

In vielen Prototypen organisch-basierter Bauelemente werden Phthalocyanine in Kombination mit anderen organischen Halbleitern wie dem C_{60} oder Perylenderivaten eingesetzt [3]. Daher besteht die Notwendigkeit, die Eigenschaften solcher heterogener Systeme zu verstehen. Bisher wurde überwiegend schichtweises Wachstum heterogener Systeme untersucht, wie z.B. einer dicken Schicht PTCDA auf CuPc [118] oder CuPc auf C_{60} [72]. Mischschichten innerhalb einer Monolage fanden hingegen kaum Beachtung.

In unserer Arbeitsgruppe werden Mischschichten von PTCDA und CuPc auf einem Cu(111)-Substrat untersucht. Wenn eine Gesamtbedeckung der Moleküle von etwa einer geschlossenen Monolage angeboten wird, bilden sich verschiedene geordnete Inseln aus PTCDA/CuPc-Mischschichten aus. Anhand des Verhältnisses der Moleküle kann vorgegeben werden, welche der Mischphasen auf der Oberfläche dominiert [12, 74]. Geordnete Mischschichten in der ersten Monolage auf metallischen Substraten wurden darüber hinaus für CO und Benzol auf Rh(111) beobachtet [119]. *De Wild et al.* präsentierten geordnete Ko-Adsorption von Sub-Phthalocyanin und C_{60} [120].

Die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von Molekülen auf Oberflächen sind bei Bedeckungen bis zu einer Monolage stark durch die Wechselwirkung mit dem Substrat bestimmt. Ebenso kann das Substrat eine Modifikation durch die Moleküle erfahren. Das trifft in besonderem Maße für das Wachstum auf metallischen

Oberflächen zu. So wurde gezeigt, dass ein poröses Netzwerk eines Perylenderivates auf einer Cu(111)-Oberfläche dazu führt, dass dessen Shockely-Oberflächenzustand in den Poren gefangen wird, was zu einer Modifikation der Bandstruktur des Substrats führt [121]. Werden verschiedene Molekülsorten gemeinsam auf eine Oberfläche aufgebracht, so können aus Synergieeffekten neue Eigenschaften entstehen, die zuvor für die einzelnen homogenen Systeme nicht möglich waren. In diesem Kapitel werden STM- und STS-Messungen an ko-adsorbierten PTCDA- und CuPc-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche präsentiert. Alle Experimente wurden bei einer Temperatur von ca. 10 K durchgeführt. Die elektronischen Eigenschaften von PTCDA auf Cu(111) wurden bislang mit UPS-Messungen bestimmt und im Vergleich zu den Eigenschaften von PTCDA auf Ag(111) und Au(111) diskutiert [48]. Lokale Spektroskopie-Messungen an einzelnen CuPc-Molekülen auf Cu(111) haben bisher keine Molekülzustände erkennen lassen, da die d-Bänder des Kupfer-Substrats den Tunnelstrom dominieren und das Tunnelstromsignal der Molekülzustände im Untergrund nicht zu identifizieren ist. Aus UPS-Messungen geht allerdings hervor, dass das F-LUMO der ersten Lage bei -0,4 eV und das HOMO bei etwa -1,4 eV liegt (siehe dazu Kapitel 6.2) Zunächst werden die strukturellen Eigenschaften von submonolagen Bedeckungen des heterogenen Systems PTCDA/CuPc auf Cu(111) beschrieben. Zudem werden zwei bisher unbekannte Überstrukturen von PTCDA auf Cu(111) vorgestellt. Im zweiten Teil werden STS-Messungen besetzter und unbesetzter Zustände von PTCDA-Molekülen innerhalb einer PTCDA-Insel und in Kontakt mit CuPc-Molekülen analysiert.

7.2 Experimentelle Ergebnisse

7.2.1 Topographie von PTCDA und CuPc auf Cu(111) bei 10 K

Ko-Adsorption von CuPc und PTCDA

Werden PTCDA- und CuPc-Moleküle nach der Vorgehensweise aus [74] auf Cu(111) aufgebracht, so lassen sich bei einer Gesamtbedeckung von etwa einer Monolage ausschließlich geordnete Mischschichten auf der Oberfläche finden. Das Bedeckungsverhältnis der beiden Molekülsorten lässt sich variieren und erlaubt es, die Verteilung der verschiedenen Mischphasen und damit das Verhältnis der Moleküle innerhalb einer Einheitszelle zu beeinflussen [12]. Es liegt ein System vor, an dem sich die Wechselwirkung zweier verschiedener Moleküle untersuchen lässt. In Abb. 7.1 ist ein STM-Bild von 0,25 ML CuPc und 0,25 ML PTCDA dargestellt.

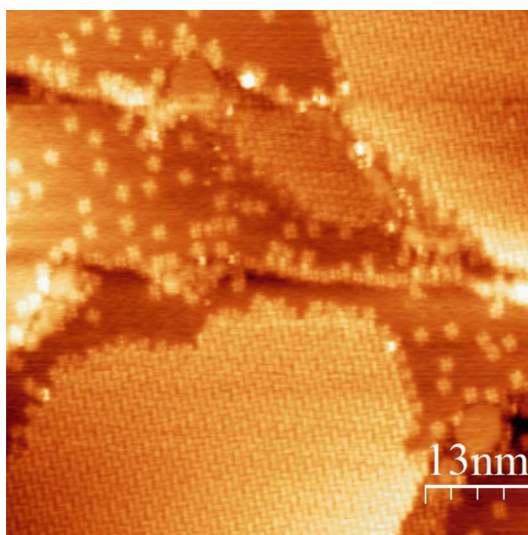


Abbildung 7.1: Übersichtsbild: 0,25 ML PTCDA und 0,25 ML CuPc auf Cu(111). Es sind PTCDA-Inseln zu sehen, deren Ränder teilweise mit CuPc-Molekülen dekoriert sind. Auf den Cu(111)-Terrassen sind einzelne CuPc-Moleküle zu erkennen. Die Kupferstufenkanten sind mit Molekülen beider Sorten dekoriert. $U_{Bias} = -1,3$ V, $I_T = 150$ pA.

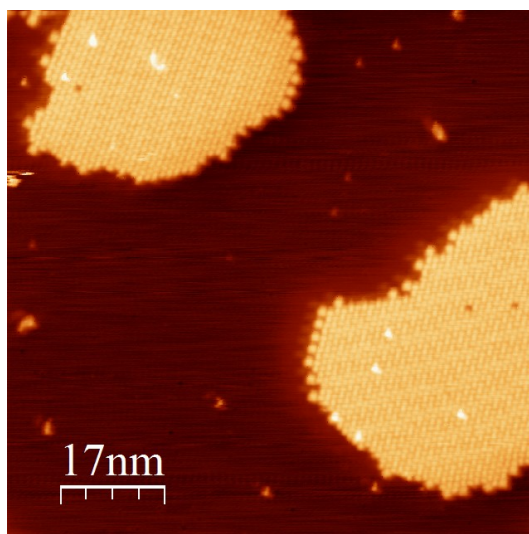


Abbildung 7.2: Übersichtsbild: 0,3 ML PTCDA und 0,05 ML CuPc auf Cu(111). Es sind zwei PTCDA-Inseln zu sehen, deren Ränder teilweise mit CuPc-Molekülen dekoriert sind, $U_{Bias} = 2$ V, $I_T = 10$ pA.

Die PTCDA-Moleküle sind in Inseln angeordnet, während CuPc-Moleküle vereinzelt auf den Kupfer-Terrassen und PTCDA-Inselkanten adsorbiert sind. Bei kleineren CuPc-Bedeckung von 0,05 ML finden sich auf den freien Cu-Flächen keine CuPc-Moleküle mehr (siehe Abb. 7.2); sämtliche CuPc-Moleküle sind entweder an Substratstufenkanten oder an PTCDA-Inseln angelagert. Bei den gewählten Bedeckungsverhältnissen bilden die CuPc-Moleküle weder separierte Phasen noch geordnete Mischschichten gemeinsam mit dem PTCDA, wie sie in [74] beschrieben sind. Unmittelbare Molekül-Molekül-Wechselwirkung findet nur an PTCDA-Inselkanten statt. In Abb. 7.3 a) sind vier CuPc-Moleküle an einer PTCDA-Inselkante zu erkennen. Die Orientierungen der Moleküle relativ zum Substrat und den PTCDA-Molekülen unterscheiden sich für alle vier Moleküle. Ebenso wie CuPc-Moleküle in einer homoepitaktischen Schicht auf Cu(111) [90] oder in der Mischschicht mit PTCDA [12], erscheinen die CuPc-Moleküle in einer zweizähligen Symmetrie auf dem Cu(111)-Substrat (siehe Abb. 7.3 b) und c)).

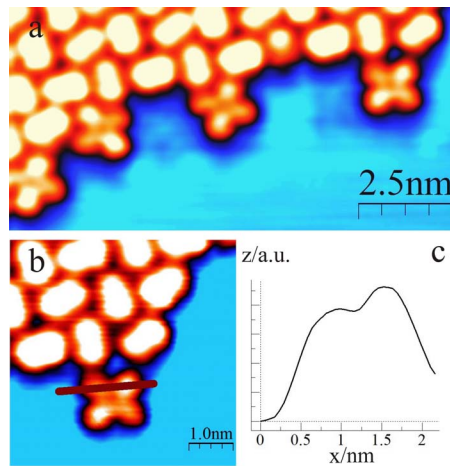


Abbildung 7.3: a) und b) CuPc-Moleküle, adsorbiert an einer PTCDA-Insel. Die Orientierung der Moleküle relativ zum Substrat und zur Orientierung der PTCDA-Moleküle unterscheidet sich. Alle CuPc-Moleküle erscheinen in einer zweizähligen Symmetrie. Ein Linienprofil entlang des rot markierten Pfades in b) ist in c) dargestellt (siehe auch Kapitel 5). Der Datensatz ist noch einmal in Abb. 7.4, in einer anderen Darstellung, gezeigt. $U_{Bias} = 2 \text{ V}$, $I_T = 170 \text{ pA}$.

PTCDA auf Cu(111)

In Abb. 7.4 ist ein vergrößerter Ausschnitt einer PTCDA-Inselkante dargestellt ¹. Es ist zu erkennen, dass die PTCDA-Moleküle innerhalb der Insel in einer Herringbone-Struktur angeordnet sind.

Eine detaillierte Analyse der PTCDA-Überstrukturen innerhalb der Inseln hat ergeben, dass zwei verschiedene Herringbone-Überstrukturen existieren. In Abb. 7.5 ist eine Folge von drei STM-Bildern dargestellt, die nacheinander an fast der gleichen Stelle aufgenommen wurden, erkennbar an dem Defekt in b) und c). Variiert wurden jeweils die angelegte Spannung und der Tunnelstrom. Erstere definiert das Energieintervall an Probenzuständen, die zum Tunnelstrom beitragen und letzteres führt dazu, dass der Abstand zwischen Spitze und Probe variiert wird. In a) erscheinen die PTCDA-Moleküle in länglicher Form, so dass die Ausrichtung der Moleküle in

¹Es handelt sich um den gleichen Datensatz wie in Abb. 7.3

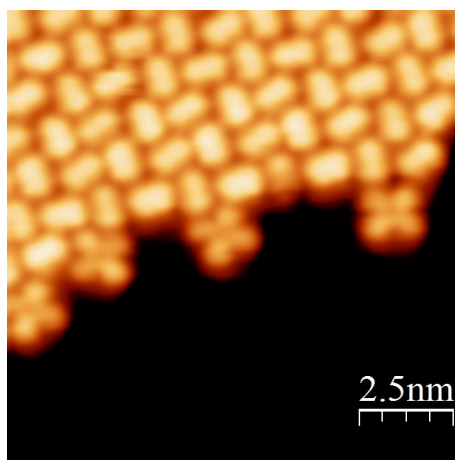


Abbildung 7.4: Vergrößerter Ausschnitt einer PTCDA-Insel. Die PTCDA-Moleküle sind in einer Herringbone-Struktur angeordnet. An den Rändern der Insel sind einzelne CuPc-Moleküle adsorbiert. Es sind die gleichen STM-Daten wie in Abb. 7.3 a), jedoch in einer anderen Darstellung. $U_{Bias} = 2 \text{ V}$, $I_T = 170 \text{ pA}$.

der Ebene und somit die Herringbone-Struktur deutlich zu erkennen ist. In b) sind einzelne PTCDA-Moleküle mit hellen Flanken von den übrigen Molekülen zu unterscheiden, so dass die Periodizität der Überstruktur, die hier Phase I genannt werden soll, deutlicher wird. Bei einer Spannung von $-0,15 \text{ V}$ an der Probe, in Abb. 7.5 c), werden die PTCDA-Moleküle zusätzlich mit interner Struktur abgebildet (siehe auch Abb. 7.7 a)). Die Einheitszellenseiten a und b (grün) sind durch das weiße Gitter angegeben und die Orientierung des Cu(111)-Substrats relativ dazu ist durch weiße Pfeile in Abb. a) gekennzeichnet.

In Abb. 7.6 ist ein STM-Bild der Phase II dargestellt. Der Herringbone-Struktur der Moleküle ist auch hier eine größere Überstruktur aufgeprägt, die anhand heller erscheinender Moleküle gut zu erkennen ist. Die gestrichelte Linie zeigt einen Versatz in der Periodizität an, der durch einen Defekt in der Schicht verursacht wird. Die Einheitszellenseiten a, b, mit dem eingeschlossenen Winkel α , sind durch weiße Pfeile gekennzeichnet. Die Einheitszellendimensionen der beiden Phasen sind in der Tab. 7.1 aufgelistet. Die Einheitszelle der Phase II ist etwa halb so groß wie die der Phase I und hat eine größere Anzahl an Molekülen pro Flächeneinheit. Für beide Phasen

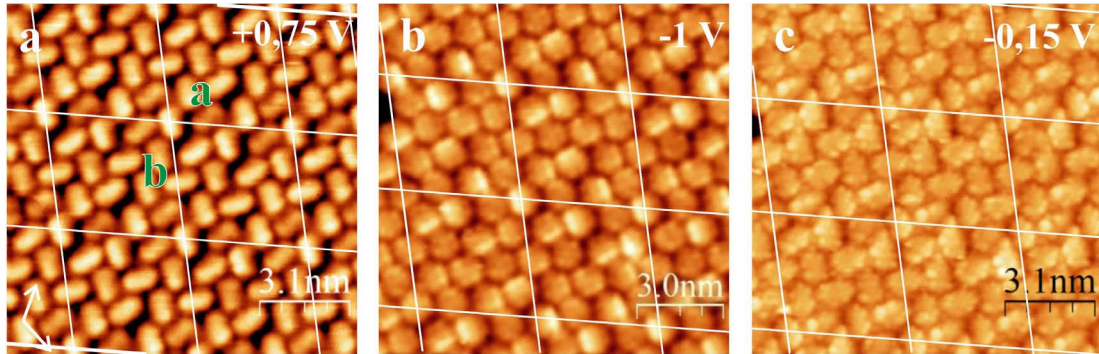


Abbildung 7.5: Herringbone-Struktur von PTCDA auf Cu(111), Phase I. a) - c) sind an der gleichen Stelle aufgenommen, wobei a) leicht gedriftet ist. Die weißen Linien verbinden die Einheitszellenseiten a und b (grün). Die weißen Pfeile in a) zeigen zwei Symmetrieachsen des Cu(111)-Substrats an. Durch Variation der angelegten Spannung, jeweils oben rechts angezeigt, wird ein unterschiedlicher intramolekularer Kontrast erzeugt. In b) ist die Periodizität der Überstruktur deutlich an der unterschiedlichen Helligkeit der Moleküle zu erkennen. a) $I_T = 5$ pA, b) $I_T = 160$ pA, c) $I_T = 200$ pA.

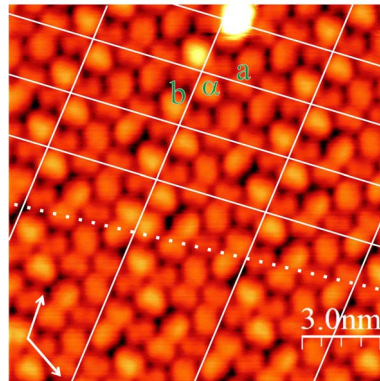


Abbildung 7.6: Phase II von PTCDA auf Cu(111) bei 10 K. Die PTCDA-Moleküle sind ebenfalls in einer Herringbone-Struktur angeordnet, wobei auch hier eine größere Überstruktur an heller erscheinenden Molekülen beobachtet wird. Die Einheitszelle mit den Seiten a und b, die den Winkel α einschließen, sind durch weiße Linien gekennzeichnet. Die Substratorientierung ist unten links im Bild angegeben (weiße Pfeile). $U_{Bias} = 1$ V, $I_T = 22$ pA.

	Phase I	Phase II
a [nm]	4,17 \pm 0,022	4,25 \pm 0,024
b [nm]	3,99 \pm 0,027	2,18 \pm 0,03
α [°]	106,9, \pm 0,782	96,0 \pm n.n.
Anzahl (N) PTCDA-Moleküle	14	8
$F_{PTCDA} : N \times$ PTCDA-Molekülfläche [\AA^2]	1919	1097
F_{EZ} : Einheitszellenfläche [\AA^2]	1664	905
F_{PTCDA} / F_{EZ}	1,15	1,21

Tabelle 7.1: Einheitszellen für PTCDA-Herringbone-Struktur ko-adsorbiert mit CuPc auf Cu(111) bei 10 K. F_{PTCDA} gibt die Fläche an, die flach liegende PTCDA-Moleküle in der Einheitszelle einnehmen würden. Mit F_{EZ} ist die tatsächliche Fläche der Einheitszellen angegeben. Der Quotient F_{PTCDA}/F_{EZ} zeigt, dass der Flächenbedarf der Moleküle höher ist als die tatsächliche Fläche der Einheitszelle.

zeigt sich, dass weniger Fläche pro Molekül zur Verfügung steht als notwendig wäre damit die Moleküle flach auf dem Substrat liegen können. Demnach müssen sie entweder gestaucht oder verkippt auf dem Substrat liegen.

Anhand hochaufgelöster STM-Daten konnte für die Phase I eine Verkipfung gefunden werden. In Abb. 7.7 a) ist ein solches STM-Bild dargestellt. Linienprofile entlang der roten Linien in dem Bild sind in b) und c) abgebildet. Das Profil in b) zeigt, dass die betrachteten Moleküle verkippt auf der Oberfläche adsorbiert sein müssen. In c) findet sich ein entlang des Profils flach liegendes Molekül. Die schwarzen Kreuze bzw. die Marker in b) sind mittig auf den jeweiligen Molekülen positioniert. Aus den Daten lassen sich Verkippfungswinkel von 14° für das rechte und 20° für das linke Molekül bestimmen, wobei ein Fehler von 15 % angenommen werden muss. Eine etwas genauere Analyse des flach liegenden Moleküls in Abb. 7.8 lässt klare Parallelen zur Zustandsdichte des freien Moleküls erkennen, wobei die Sauerstoffatome nicht abgebildet sind, sondern nur der Perylenkern. Allerdings ist das F-LUMO verzerrt

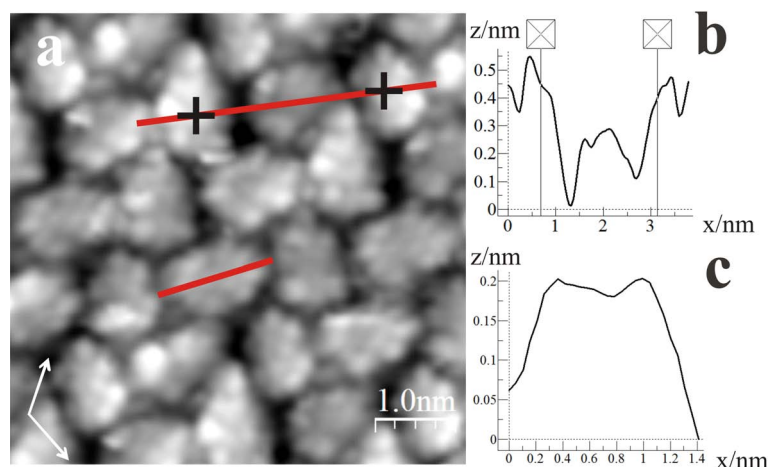


Abbildung 7.7: Phase I von PTCDA auf Cu(111) bei 10 K. In a) ist ein submolekular aufgelöstes STM-Bild der Phase I dargestellt. Während die in b) betrachteten Moleküle verkippt auf der Oberfläche liegen, erkennt man an dem Linienprofil in c), dass das Molekül flach adsorbiert ist. Die Kreuze markieren jeweils die Mitte der verkippten Moleküle und gehören zu den Markern in dem Linienprofil. Die Substratorientierung ist durch weiße Pfeile in a) angegeben. $U_{Bias} = -0,15$ V, $I_T = 200$ pA.

und auch der Helligkeitskontrast ist nicht homogen, was anhand der Linienprofile in Abb. 7.8 d) und e) zu erkennen ist. An dieser Stelle kann zwischen einer geometri-

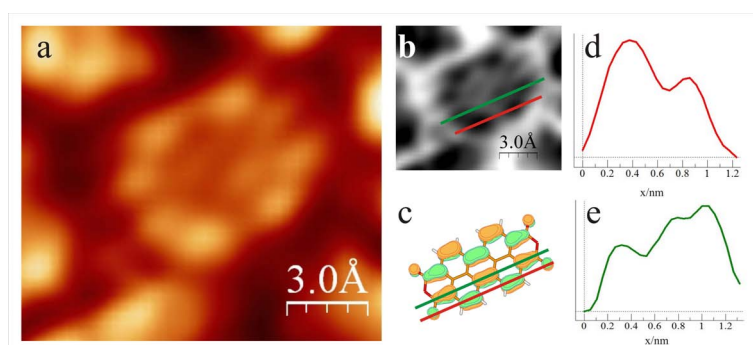


Abbildung 7.8: a) Einzelnes flach liegendes Molekül, in b) grau und invertiert dargestellt. Ein Vergleich mit dem berechneten Modell des LUMOs c) zeigt eine deutliche Ähnlichkeit. In d) und e) sind die Linienprofile entlang der eingezeichneten Strecken dargestellt. $U_{Bias} = -0,15$ V, $I_T = 200$ pA (angelehnt an [78]).

schen Verbiegung und einem elektronischen Effekt nicht unterschieden werden. Die Symmetrie des Moleküls auf dem Substrat erscheint gebrochen.

7.2.2 Lokale Spektroskopie an PTCDA/CuPc auf Cu(111)

Experimentelle Details

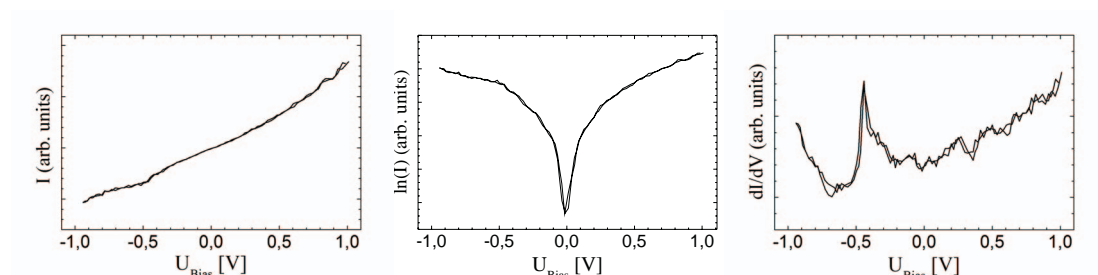


Abbildung 7.9: STS Spektren der Cu(111)-Oberfläche. Bei -0,45 eV ist der Oberflächenzustand zu erkennen. $I_T = 167$ pA.

Bevor die Tunnelspektroskopie an Molekülen durchgeführt werden kann, ist es notwendig, eine Referenz zu schaffen. Dazu dienen die Spektren des Cu(111)-Substrats. Es wurden Wolframspitzen verwendet, die auf dem Kupfer metallische Kennlinien in der STS-Spektroskopie zeigen und ausschließlich reproduzierbare Daten liefern (siehe Abb. 7.9). Sehen die Referenzspektren und die Stellen, an denen gemessen wurde, im Anschluss an die Messung unverändert im Vergleich zu vorher aus, so kann davon ausgegangen werden, dass die Eigenschaften des Systems nicht verändert wurden. Referenzspektren sind in den Graphen immer in schwarz dargestellt. Die Messungen erfolgten über Lock-In-Technik, wobei die Modulationsspannung durchgängig 20 mV und die Modulationsfrequenz 3 kHz betrug. Die gezeigten STS-Messungen werden im *constant-current-modus* gemessen, d.h. während der Aufzeichnung der Spektren wird die Regelung nicht abgestellt, sondern der Abstand zwischen Spitze und Probe so variiert, dass immer ein konstanter Strom fließt. Die einzelnen gezeigten Spektren sind jeweils über fünf Zyklen in Vorwärts- und Rückwärtsrichtung gemittelt. Eine weitere Glättung der Daten wurde nur für die Spektren der unbesetzten Zu-

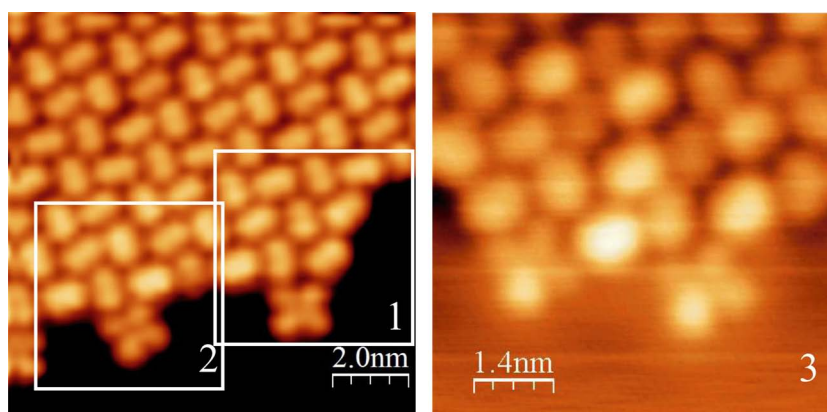


Abbildung 7.10: Abgebildet sind Stellen, an denen die STS-Messungen durchgeführt worden sind. Die eingerahmten Bereiche 1 und 2 wurden mit derselben Wolfram-Spitze untersucht. Im Bereich 3 sind STS-Messungen mit einer zweiten Wolframspitze durchgeführt worden.

stände vorgenommen. Die Energieauflösung der Spektren liegt bei etwa 30 meV, bedingt durch die Modulationsspannung und die Dichte der Messpunkte. In den folgenden Kapiteln werden die Daten aus zwei Messreihen an derselben Probe mit unterschiedlichen Spitzen vorgestellt. Die Eigenschaften der Spitzen unterscheiden sich voneinander, zeigen aber vergleichbare Spektren der Moleküle. Es ist immer ein STM-Bild von dem Ort, an dem die Spektren gemessen wurden, oben rechts in den STS-Diagrammen abgebildet und die Messpunkte sind mit farbigen Punkten markiert. Dabei sind die Messpunkte und die zugehörigen Spektren in derselben Farbe dargestellt. Die Spektroskopie-Daten in den beiden folgenden Abschnitten sind an drei verschiedenen Orten auf derselben Probe gemessen worden. Zwei davon wurden mit derselben Spitze und die dritte Messreihe mit einer neuen Wolfram-Spitze untersucht (siehe Abb. 7.10). Während die PTCDA-Moleküle innerhalb der Insel im linken Bild (Bereiche 1 und 2) in der Überstruktur Phase I angeordnet sind, liegt im rechten Bild die Phase II vor.

Lokale Spektroskopie der unbesetzten Molekülzustände

In diesem Unterkapitel werden die STS-Spektren, gemessen an verschiedenen Positionen und in verschiedenen Adsorptionskonfigurationen der Moleküle, vorgestellt. Es treten Verschiebungen und Aufspaltungen von diversen Molekülpeaks auf, die hier beschrieben werden.

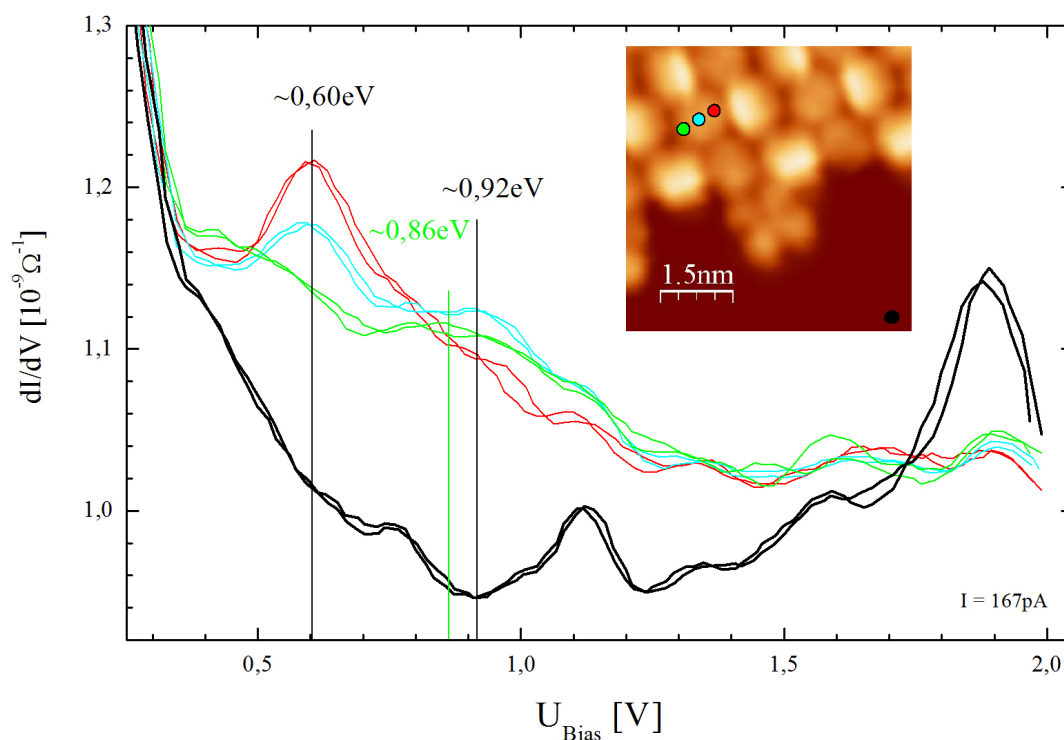


Abbildung 7.11: dI/dV -Spektren der unbesetzten Zustände eines PTCDA-Moleküls innerhalb einer Herringbone-Struktur der Phase I. Zu erkennen ist eine Verschiebung bzw. Höhenänderung der Peaks in Abhängigkeit von der Stelle, an dem über einem Molekül gemessen wurde. STM-Ausschnitt: $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U_{Bias} = -2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

Zunächst werden Zustände eines einzelnen PTCDA-Moleküls innerhalb einer Insel mit der Überstruktur Phase I betrachtet. In Abb. 7.11 sind drei STS-Spektren dargestellt, die jeweils an verschiedenen Positionen entlang des PTCDA-Moleküls

gemessen wurden. Zentral über dem Molekül (cyanfarbene Spektren) können zwei Peaks im Spektrum identifiziert werden, die etwa bei 0,6 eV und 0,92 eV über E_F liegen. Am rechten Molekülende (roter Messpunkt) hingegen ist der Peak bei 0,6 eV besonders ausgeprägt, während der zweite Peak bestenfalls als Schulter zu erkennen ist. Im Gegensatz dazu findet sich am linken Molekülende (grün) ein verbreiteter Peak bei etwa 0,86 eV und eine Schulter bei etwa 0,5 eV.

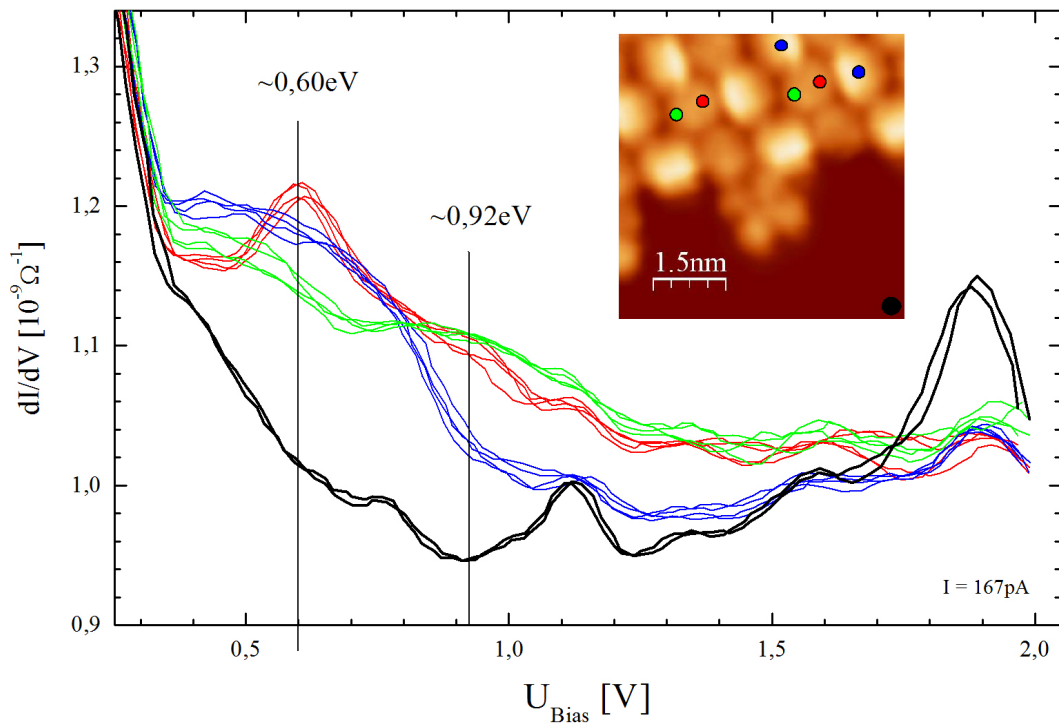


Abbildung 7.12: dI/dV -Spektren unbesetzter Zustände unterschiedlich orientierter PTCDA-Moleküle innerhalb der Insel. Die anders ausgerichteten Moleküle der Phase I zeigen einen stark verbreiterten Peak (blau) zwischen 0,3 eV und 0,9 eV ; STM-Ausschnitt: $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U_{Bias} = -2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

Ein Vergleich von STS-Spektren verschieden orientierter PTCDA-Moleküle in der Phase I ist in Abb. 7.12 zu sehen. Die blauen Spektren wurden zentral über PTCDA-Molekülen gemessen, die im STM-Bild eher vertikal ausgerichtet sind. An dem Hel-

ligkeitskontrast in Abb. 7.12 ist zu erkennen, dass es seitlich verkippt auf der Oberfläche liegt. Die blauen Spektren weisen einen stark verbreiterten Peak zwischen 350 mV und 800 mV auf und unterscheiden sich damit deutlich von den Spektren der anders orientierten Moleküle. Die elektronische Struktur von Molekülen hängt nicht

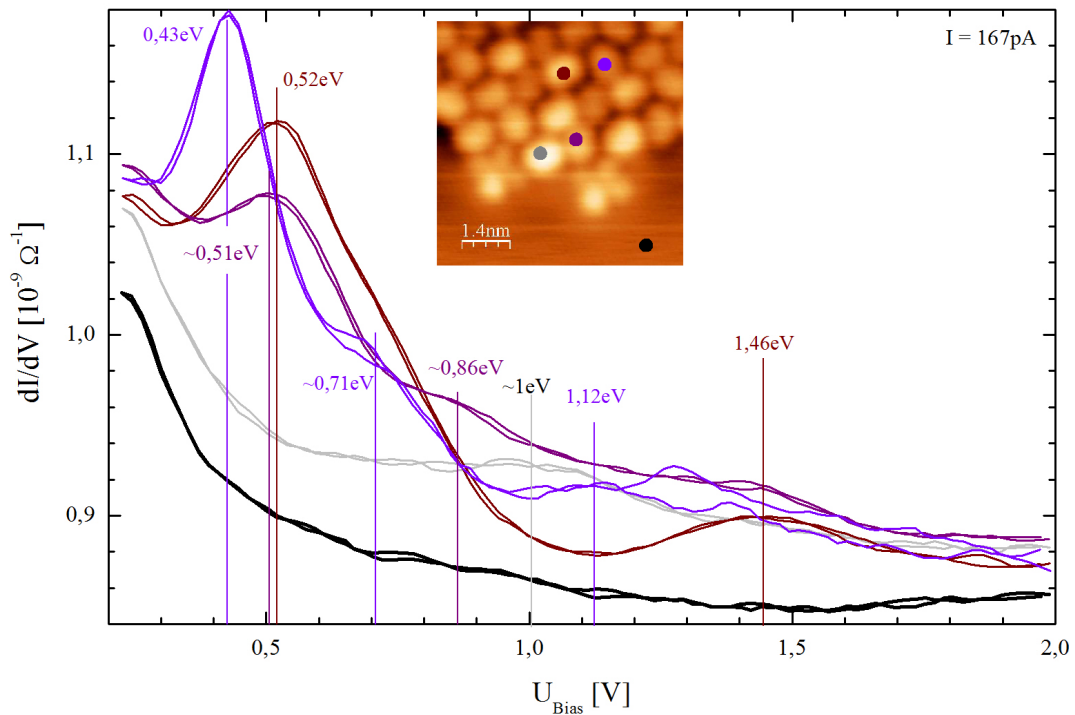


Abbildung 7.13: dI/dV -Spektren unbesetzter Zustände verschiedener PTCDA-Moleküle innerhalb der Insel mit Überstruktur Phase II und Molekülen am Inselrand. In Abhängigkeit von der Umgebung wird eine Verschiebung von Peaks festgestellt. Die Spektren der Moleküle am Inselrand weisen einen deutlich abweichenden Verlauf auf. STM-Ausschnitt: $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$, $U_{Bias} = -2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

nur von dem Adsorptionsplatz bzw. der Orientierung ab, sondern kann stark mit der direkten Umgebung variieren. Deshalb sind in den Abb. 7.13 und Abb. 7.14 Spektren von PTCDA-Molekülen in unterschiedlichen Umgebungen gegenübergestellt. Erstes gemessen an der PTCDA-Überstruktur Phase II und letzteres an der Phase I. In

Abb. 7.13 weisen die Spektren zweier unterschiedlich orientierter PTCDA-Moleküle innerhalb der Insel deutliche Verschiebungen von Peaks auf. Die Peaks nahe E_F liegen etwa 90 meV auseinander, während das braune Spektrum ein Maximum bei 1,46 eV aufweist. Im Spektrum des benachbarten Moleküls (blaues Spektrum)) befindet sich ein Peak bei etwa 1,12 eV, was einer Verschiebung von 340 meV entspricht. Die betrachteten Moleküle am Rand der Insel in Abb. 7.13 sind relativ zum Substrat und zu einem benachbarten CuPc-Molekül unterschiedlich orientiert.

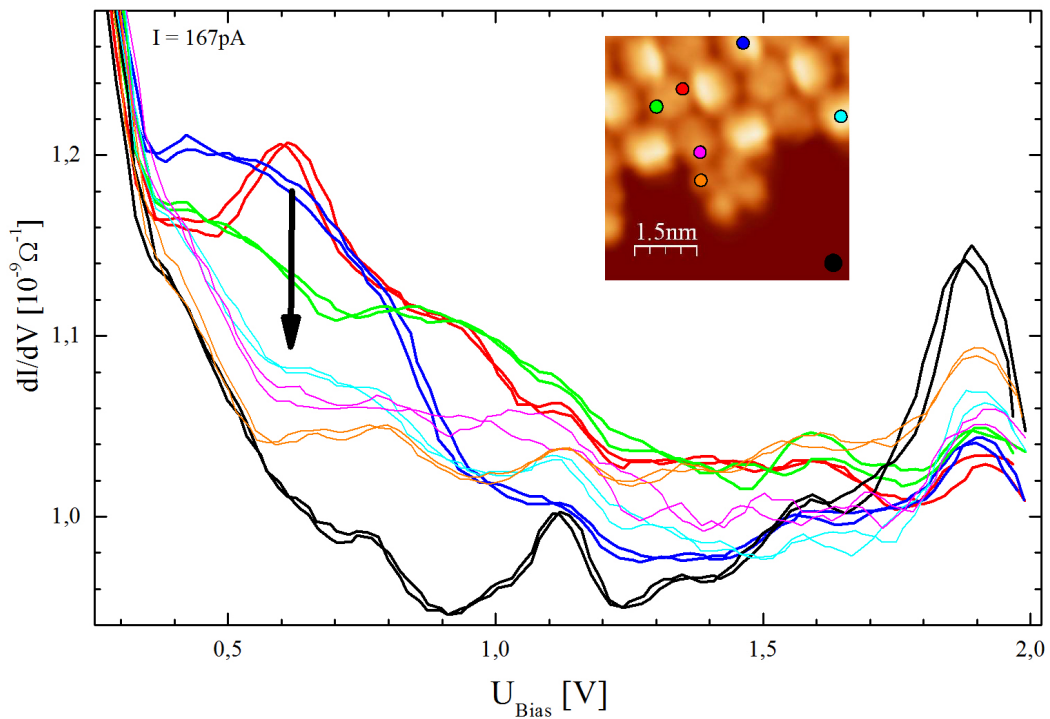


Abbildung 7.14: Vergleich der dI/dV -Spektren unbesetzter Zustände von PTCDA-Molekülen (Phase I) am PTCDA-Inselrand, innerhalb der Insel und an einem CuPc-Arm in unmittelbarer Nähe. Die Spektren der PTCDA-Moleküle am Inselrand weisen keinen Peak zwischen 0,3 eV und 0,7 eV auf. Das Spektrum des PTCDA-Moleküls am Inselrand (cyan) zeigt keinen signifikanten Unterschied zum Referenzspektrum. STM-Ausschnitt: 6 nm \times 6 nm, $U_{Bias} = -2$ V, $I_T = 167$ pA.

Zudem unterscheiden sie sich in ihrer scheinbaren Höhe im STM-Bild; das hellere Molekül hat an einer Seite kein Molekül als Nachbarn. Das dazugehörige Spektrum (hellgrau) unterscheidet sich deutlich von den übrigen Spektren in dieser Grafik und es hat einen stark verbreiterten Peak mit dem Maximum bei ca. 1,2 eV. Werden sämtliche Spektren betrachtet, so fällt auf, dass die höchste Übereinstimmung zwischen dem Molekül am Inselrand mit dem violetten Messpunkt und dem PTCDA-Molekül mit dem braunen Messpunkt besteht. Die Peaks nahe E_F liegen nur 10 meV auseinander und beide Spektren zeigen ein Maximum bei 1,46 eV. Zwischen diesen Energien finden sich im violetten Spektrum einen Peak bei 0,86 eV und im Gegensatz dazu nur eine Schulter im braun dargestellten Spektrum. Eine weitere Gemeinsamkeit dieser beiden Moleküle stellt die gleiche Helligkeit bzw. die gleiche Höhe dar. Die Spektren der PTCDA-Moleküle am Inselrand der Phase I unterscheiden sich signifikant von den Spektren der Moleküle innerhalb der Insel, (siehe schwarzen Pfeil in Abb. 7.14). Im Energiebereich zwischen 0,3 eV und 0,7 eV ist weder beim allein stehenden Molekül (hellblau) noch bei dem PTCDA-Molekül in unmittelbarer Nachbarschaft zum CuPc-Molekül ein eindeutiges Maximum zu sehen. Zusätzlich ist ein Spektrum über dem CuPc-Arm zu erkennen, das unmittelbar an einem PTCDA-Molekül adsorbiert ist. Das CuPc-Spektrum zeigt keinen signifikanten Unterschied zum Referenzspektrum. Keines der gemessenen STS-Spektren über diesem CuPc-Molekül zeigt einen eindeutigen Molekülzustand.

7.2.3 Lokale Spektroskopie der besetzten Molekülzustände

In Abb. 7.15 sind STS-Spektren der besetzten Zustände an drei verschiedenen Positionen entlang eines PTCDA-Moleküls dargestellt. Das PTCDA-Molekül befindet sich innerhalb der Insel mit der Überstruktur Phase I. Im Referenzspektrum ist der Oberflächenzustand bei ca. 0,45 eV zu erkennen. Es zeigt eine für zweidimensionale Zustände typische asymmetrische Form im STS und ist klar von den übrigen Molekülzuständen unterscheidbar. Werden nun die besetzten Molekülzustände beobachtet, so lässt sich feststellen, dass alle drei Spektren einen auffällig scharfen Peak

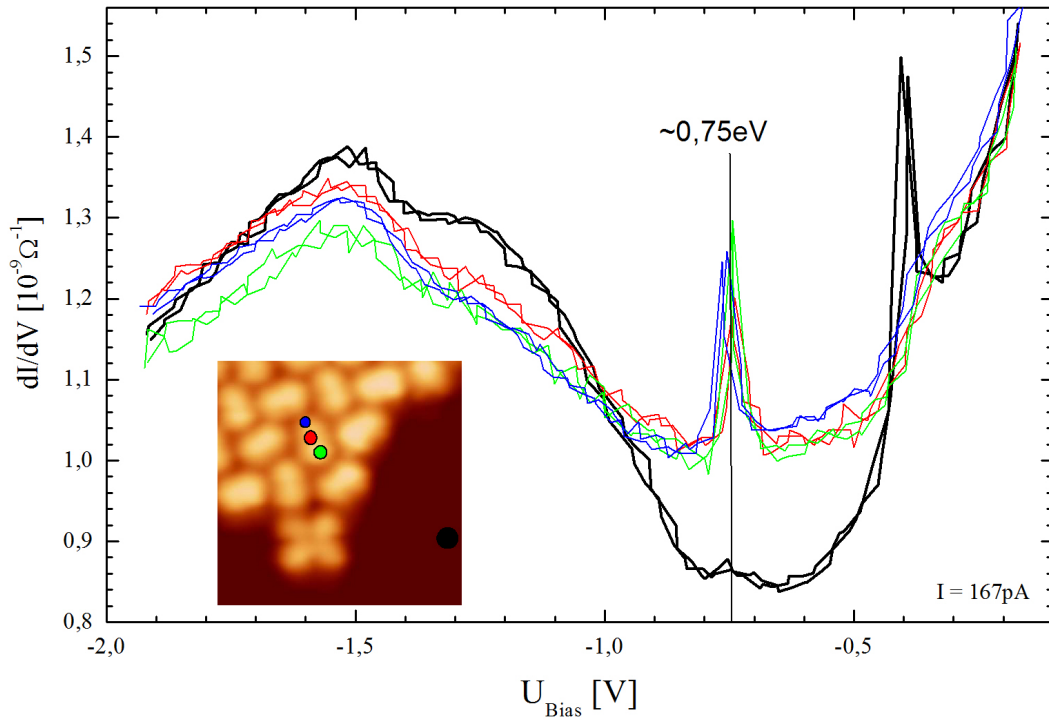


Abbildung 7.15: dI/dV -Spektren besetzter Zustände an drei verschiedenen Positionen entlang eines PTCDA-Moleküls innerhalb der Insel (Phase I). Alle drei Spektren zeigen einen scharfen Peak bei $-0,77 \text{ eV}$, wobei die Intensität über der Mitte des Moleküls niedriger als an den Anhydrid-Enden ist. STM-Ausschnitt: $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

bei $-0,75 \text{ eV}$ aufweisen. Zudem zeigen alle drei Peaks eine, dem Oberflächenzustand ähnliche, asymmetrische Form. Allerdings ist die Intensität der Peaks an verschiedenen Positionen über dem Molekül unterschiedlich. Sie ist größer an den Rändern und niedriger über der Mitte des Moleküls. Die Analyse umfassender STM-Daten hat gezeigt, dass die intramolekulare Variation in den Spektren über den PTCDA-Molekülen sich unabhängig von deren Orientierung immer gleich verhält. Der Oberflächenzustand ist in den Molekülspektren nicht mehr zu erkennen.

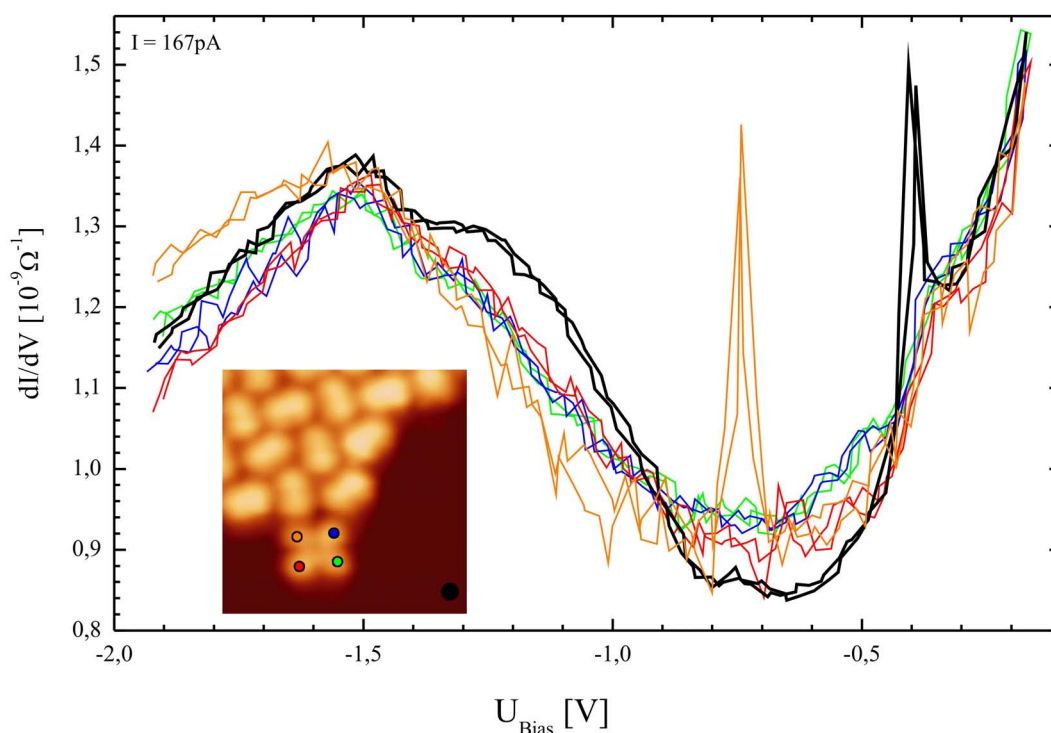


Abbildung 7.16: dI/dV -Spektren besetzter Zustände an den vier Armen eines CuPc-Moleküls am PTCDA-Inselrand. Das Spektrum, das den geringsten Abstand zur PTCDA-Insel (orange) hat, zeigt ebenfalls einen scharfen, asymmetrischen Peak bei $-0,75$ eV. Die übrigen Spektren unterscheiden sich nicht signifikant gegenüber dem Referenzspektrum. STM-Ausschnitt: $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U_{Bias} = 2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

Die besetzten Zustände des CuPc-Moleküls in Abb. 7.16 zeigen im Gegensatz zu den unbesetzten Molekülzuständen einen Peak, der sich vom Substrat signifikant unterscheidet. Der Arm, der im geringsten Abstand zu der PTCDA-Insel adsorbiert ist, weist ebenfalls einen scharfen, asymmetrischen Peak bei ca. $-0,75$ eV auf. Der Oberflächenzustand ist auch in den CuPc-Spektren nicht mehr zu erkennen.

Um die Wechselwirkung zwischen den Molekülen besser zu verstehen, wurden STS-Spektren eines zweiten, anders zu der PTCDA-Insel (Phase I) orientierten CuPc-Moleküls gemessen, (Abb. 7.17). In diesem Fall ist über drei CuPc-Armen ein schar-

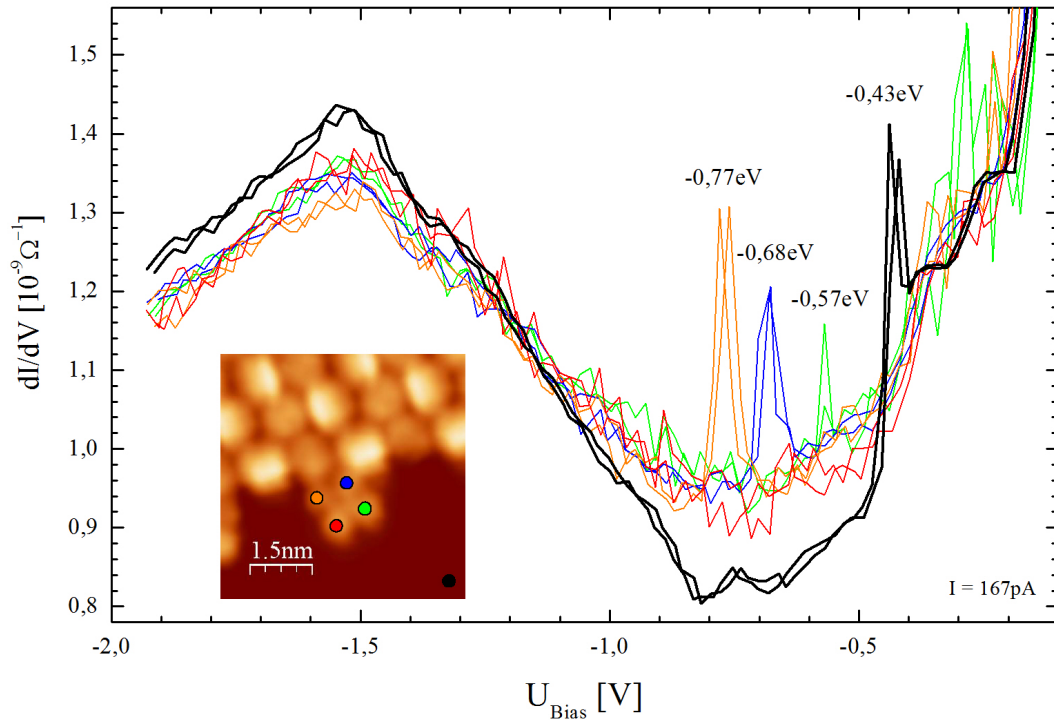


Abbildung 7.17: dI/dV -Spektren besetzter Zustände gemessen an den vier Armen eines zweiten CuPc-Moleküls, das an der PTCDA-Insel (Phase II) adsorbiert ist. Spektren über drei CuPc-Armen zeigen einen scharfen Peak, wobei die Energien der Peaks in Abhängigkeit vom Abstand CuPc-PTCDA in Richtung E_F verschoben sind. STM-Ausschnitt: $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U_{Bias} = 2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

fer Peak zu sehen, wobei die Peaks relativ zueinander verschoben sind. Zwei der Arme sind direkt an PTCDA-Moleküle angebunden und zeigen die Resonanz bei $-0,77 \text{ eV}$ bzw. $-0,68 \text{ eV}$. Ein dritter CuPc-Arm weist einen Peak bei $-0,57 \text{ eV}$ auf. Dieser Arm hat allerdings keinen Kontakt zu einem weiteren Molekül. Der Peak des letzteren CuPc-Arms hat die geringste Intensität, während im grünen Spektrum bei $-0,77 \text{ eV}$ der Peak mit der höchsten Intensität beobachtet wird. In den Spektren des Benzolrings, der am weitesten von der PTCDA-Insel entfernt ist, befindet sich kein zusätzlicher Peak im Vergleich zum Substratspektrum.

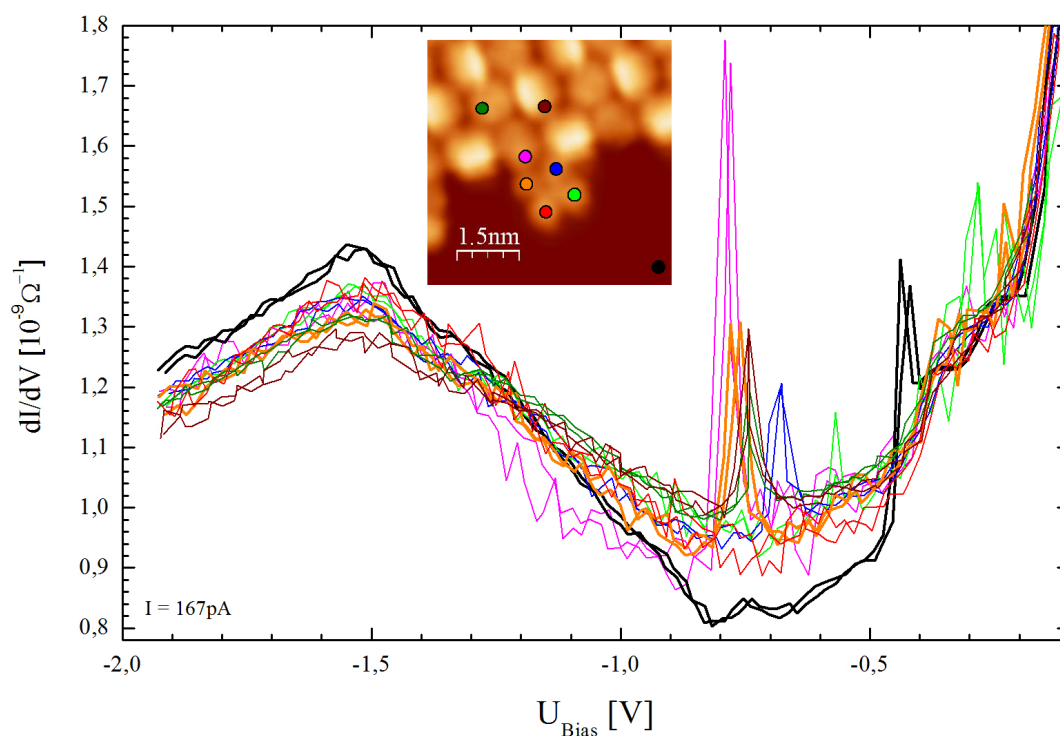


Abbildung 7.18: dI/dV -Spektren besetzter Zustände gemessen über den Anhydridgruppen verschieden orientierter PTCDA-Moleküle und eines CuPc-Moleküls. Die Spektren an einer Kontaktstelle von PTCDA und CuPc zeigen identische Peaks. Die Spektren über verschiedenen PTCDA-Molekülen zeigen bei -0,75 eV ein scharfes Maximum. Es sind teilweise die selben Daten wie in Abb. 7.17, die hier ergänzt vorliegen. STM-Ausschnitt: $6 \text{ nm} \times 6 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

Der Vergleich der Spektren unterschiedlicher PTCDA-Moleküle mit Spektren über den CuPc-Armen zeigt, dass die Peaks von einem CuPc-Spektrum (orange) und dem Spektrum des dazu benachbarten PTCDA-Moleküls bei gleicher Energie liegen. Des Weiteren ist in Abb. 7.18 zu sehen, dass alle Spektren der PTCDA-Moleküle bei derselben Energie den auffälligen Peak zeigen, wobei die höchste Intensität an der Kontaktstelle zwischen PTCDA und CuPc gemessen wird.

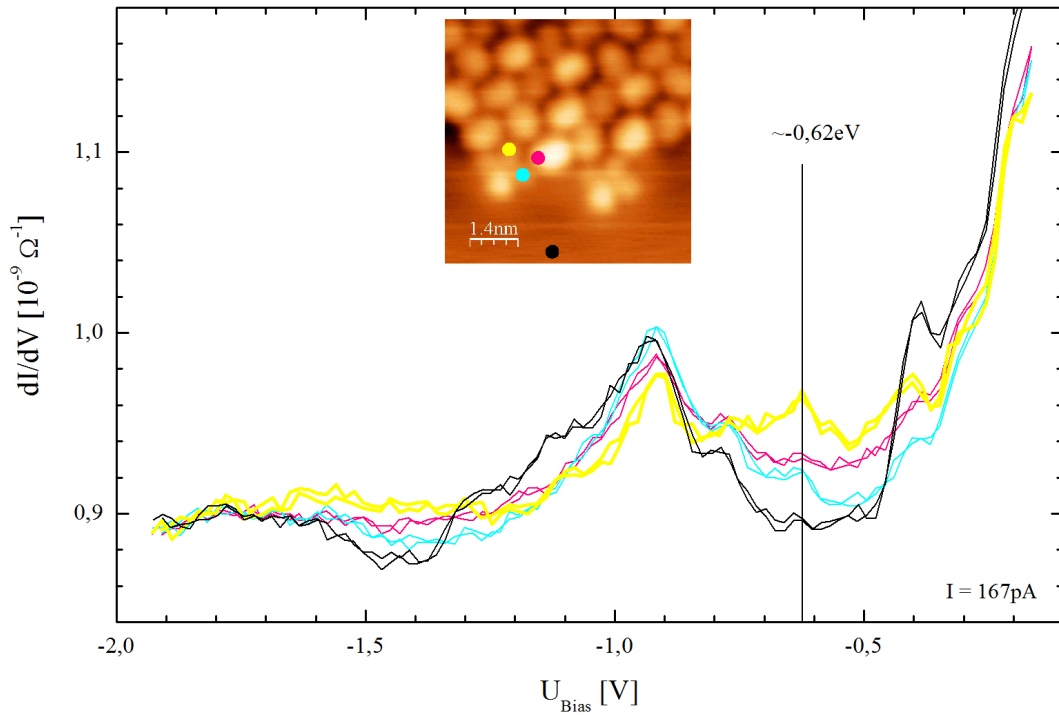


Abbildung 7.19: dI/dV -Spektren besetzter Zustände gemessen über zwei CuPc-Armen und einem benachbarten PTDCA-Molekül. In allen Spektren bis auf das Referenzspektrum ist ein schwacher Peak bei etwa $-0,62$ eV zu sehen. Diese Spektren wurden mit der zweiten Tunnelspitze gemessen. STM-Ausschnitt: $7 \text{ nm} \times 7 \text{ nm}$, $U_{\text{Bias}} = 2 \text{ V}$, $I_T = 167 \text{ pA}$.

In Abb. 7.19 sind wieder Spektren von zwei CuPc-Armen und einem damit verbundenen PTDCA-Molekül zu sehen. Diese Messungen sind im Gegensatz zu den bisherigen Spektren in diesem Unterkapitel mit einer anderen Spitze aufgenommen wurden. Der Oberflächenzustand des Cu(111)-Substrats ist im Referenzspektrum zwar auch mit dieser Spitze zu erkennen, allerdings nicht mit der gleichen Intensität und Schärfe wie in den bisherigen Spektren. Die Molekülspektren weisen einen schwachen Peak bei etwa $-0,62$ eV und unter dem Oberflächenzustand auf, was von dem Messergebnis für freie CuPc-Moleküle abweicht. Auch die Spektren eines zwei-

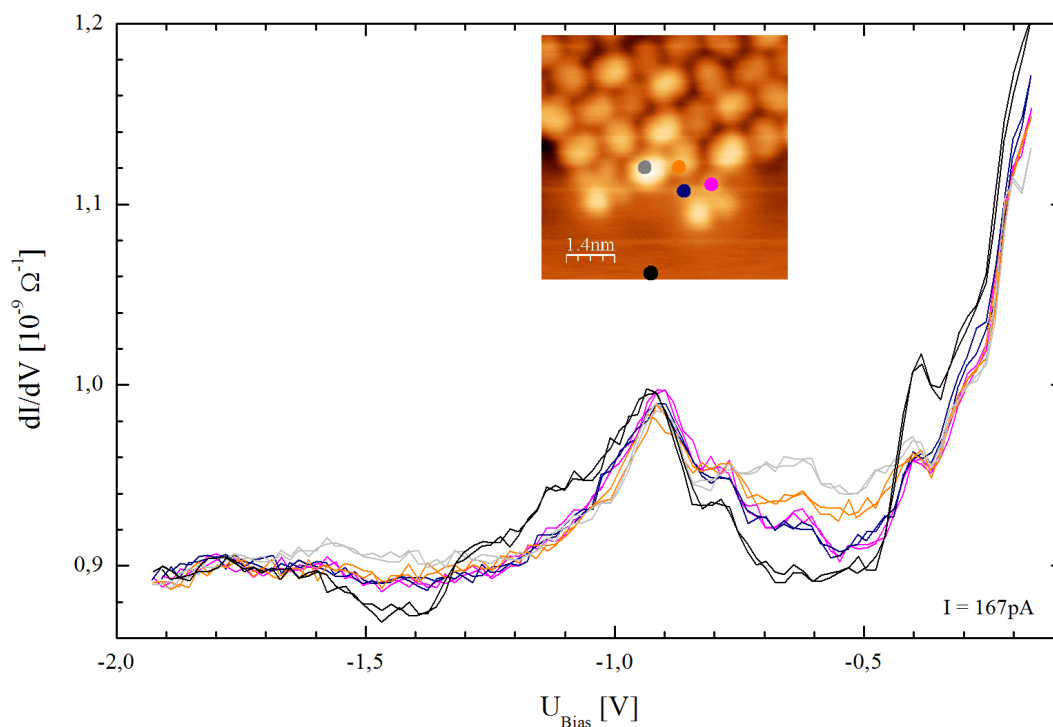


Abbildung 7.20: dI/dV -Spektren besetzter Zustände gemessen über zwei CuPc-Armen und zwei PTCDA-Molekülen. In allen Spektren bis auf das Referenzspektrum ist ein schwacher Peak bei etwa -0,62 eV zu sehen. Diese Spektren wurden mit der zweiten Tunnelspitze gemessen. STM-Ausschnitt: 7 nm \times 7 nm, $U_{Bias} = 2$ V, $I_T = 167$ pA.

ten CuPc-Moleküls sowie zweier PTCDA-Moleküle am Inselrand zeigen einen schwachen Peak bei -0,62 eV (siehe Abb. 7.19). Ähnlich wie bei der ersten Serie von Spektren, die einen scharfen Peak bei -0,75 eV zeigen, finden sich auch in den Abb. 7.18 und 7.19 Zustände, die unabhängig von der Orientierung der PTCDA-Moleküle, der Anzahl oder Sorte benachbarter Moleküle bei derselben Energie liegen. Auch dieser Zustand ist in den Spektren über bestimmten Benzolringen des angebundenen CuPc-Moleküls vorhanden.

7.3 Diskussion

7.3.1 Geometrische Eigenschaften von PTCDA und CuPc auf Cu(111)

PTCDA chemisorbiert auf Cu(111), wobei Molekül- und Substratzustände hybridisieren [48]. Die Bindungsenergie der ersten Lage PTCDA auf Cu(111) konnte mittels Thermodesorptionsspektroskopie (TDS) nicht bestimmt werden, weil die Monolage in dem gewählten Temperaturbereich (bis 850 K) nicht desorbiert. Für die zweite geschlossene Lage wurde eine Bindungsenergie von 2,35 eV und für höhere Lagen von 2,2 eV bestimmt [122]. Auch für PTCDA auf Ag(111) lässt sich zeigen, dass die erste Lage in TDS-Messungen nicht desorbiert [123]. Für die Bindungsenergie von PTCDA auf Ag(111) werden ca. 3 eV pro Molekül angenommen [124]. UPS-, STS- und XSW²-Messungen haben gezeigt, dass die Moleküle auf dem Silbersubstrat zwar ebenfalls chemisorbieren, aber etwas schwächer gebunden sind als auf Cu(111) [48, 125, 126], so dass die Bindungsenergie von PTCDA auf Cu(111) auf mehr als 3 eV abgeschätzt werden muss.

Anhand der Messungen im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Ko-Adsorption von geringen Bedeckungen der organischen Moleküle PTCDA und CuPc zu separiertem Wachstum der Molekülsorten führt, wenn die Moleküle bei Raumtemperatur auf die Probe aufgedampft und anschließend abgekühlt werden. Die PTCDA-Moleküle bilden Inseln mit einer Herringbone-Struktur aus. Für CuPc-Moleküle wird das Gleiche wie zuvor für das homogene System von CuPc auf Cu(111), beobachtet: Bei Bedeckungen weniger als einer halben Monolage liegen die CuPc-Moleküle meist einzeln auf den Cu(111)-Terrassen oder sind an Substrat-Stufenkanten adsorbiert. PTCDA-Inselkanten sind mit einzelnen CuPc-Molekülen dekoriert, wobei die Anzahl der CuPc-Moleküle an PTCDA-Inseln mit der Bede-

²engl. x-ray standing wave

kung zunimmt. Daraus lässt sich schließen, dass eine attraktive Wechselwirkung zwischen CuPc und PTCDA vorliegt, die allerdings deutlich schwächer sein muss, als die PTCDA-PTCDA-Wechselwirkung. Letztere wird durch elektrostatische Anziehungskräfte dominiert, die aufgrund der inhomogenen Ladungsverteilung, bedingt durch die elektronegativen Sauerstoffatome der Anhydridgruppen, zustande kommt. Die CuPc-Moleküle hingegen haben vergleichsweise eine homogene Ladungsverteilung (siehe Kapitel 2.14), so dass elektrostatische Kräfte nur eine kleine Rolle spielen. Lediglich die elektronegativen Stickstoffatome sorgen für negative Teilladungen zwischen den Benzolringen. Als Konsequenz dominieren vielmehr vdW-Kräfte die Wechselwirkung von CuPc-Molekülen zu anderen organischen Molekülen. Erst dann, wenn die Bedeckung so hoch gewählt wird, dass die PTCDA-Moleküle nicht die Möglichkeit haben, homogene Inseln auszubilden, wird das System dazu gezwungen, eine neue Struktur auszubilden [74].

Eine genaue Analyse der **PTCDA-Überstrukturen** aus submolekular aufgelösten STM-Daten ergibt, dass beide Phasen I und II von den Literaturangaben aus [51] abweichen. Die Einheitszellen bei tiefen Temperaturen umfassen eine wesentlich größere Anzahl an Molekülen und die Moleküldichte ist höher (siehe Tab. 7.1). Die Vergleichswerte aus der Literatur resultieren aus Raumtemperatur-STM-Experimenten, so dass ein temperaturabhängiger Phasenübergang der PTCDA-Überstruktur auf Cu(111) vorliegen könnte. Die Moleküle ordnen sich bei abnehmender Temperatur um und bilden eine dichtere Anordnung, in der die Moleküle verkippt auf der Cu(111)-Oberfläche liegen. Folglich muss die Verkipfung und Verdichtung der Moleküle einen Energiegewinn für das System bedeuten, wobei die physikalischen Prozesse, die zur Umordnung führen, bislang noch unklar sind.

Da nur Submonolagen präpariert wurden, ist es nicht intuitiv verständlich, dass die Moleküle in eine dichtere Packung übergehen. Die Schichten werden bei Raumtemperatur präpariert und anschließend binnen weniger Minuten auf tiefe Temperaturen gebracht. CuPc-Moleküle sind bei Raumtemperatur mobil und verhalten sich wie ein zweidimensionales Gas und üben damit einen Druck auf die formierten

PTCDA-Inseln aus, was eine Erklärung für die Verdichtung sein könnte. Jedoch ist die CuPc-Bedeckung mit 0,05 ML gegenüber 0,3 ML PTCDA so gering, dass der Druck auf die Inseln als klein angenommen werden kann.

Aus der Bildung separierter Phasen bei niedrigen Bedeckungen lässt sich darauf schließen, dass die Molekül-Molekül-Wechselwirkung zwischen PTCDA und CuPc klein ist. Damit kann die Bindung der CuPc-Moleküle an die PTCDA-Inseln nicht die Energie liefern, die für die beobachtete Umordnung notwendig ist.

Insbesondere die Verkipfung der Moleküle aus der Substratebene ist überraschend, da dazu starke Bindungen zum Substrat bei gleichzeitig abnehmender thermischer Energie gelöst werden müssen. Die eine Flanke der Moleküle kommt durch die Verkipfung dem Substrat zwar näher aber es ist unwahrscheinlich, dass dies den Energieverlust ausgleichen kann. Zumindest für die Bindung von PTCDA an das Ag(111)-Substrat konnte gezeigt werden, dass ein wichtiger Bestandteil die Bindung des Perylenkerns an das Substrat ist [124]. Die Stärke der Bindung scheint dabei mit der Fläche des elektronisch delokalisierten Molekülkerns zu skalieren, siehe auch [127]. Unter der Annahme, dass der Bindungsmechanismus des Perylenkerns zum Cu(111) ähnlich ist, ist es unwahrscheinlich, dass eine lokale Abstandsverringerung zwischen Perylenkern und Substrat das Lösen einer größeren Fläche energetisch kompensieren kann.

Für das Verständnis der komplexen Vorgänge ist es hilfreich, die Eigenschaften der Moleküle in Abhängigkeit von der Bindungsstärke zum Substrat zu betrachten. Auf beiden (111)-Oberflächen bildet PTCDA eine Herringbone-Struktur aus; auf der Ag(111)-Oberfläche ist sie kommensurabel, auf Cu(111) hingegen nicht. In beiden Fällen findet eine Chemisorption statt, wobei das ehemalige LUMO des PTCDA-Molekül auf dem Silber teilweise gefüllt und auf dem Kupfer vollständig gefüllt wird. Neben den Parallelen finden sich aber auch tiefgreifende Unterschiede im Bindungsmechanismus der PTCDA-Moleküle auf den beiden Substraten [48, 128, 102, 125]. Anders als in hier vorliegenden experimentellen Resultaten zeigen aber temperaturabhängige SPA-LEED-Messungen an PTCDA auf Ag(111), dass keine Umordnung

der ersten beiden PTCDA-Lagen in einem Temperaturintervall von 140 K - 400 K stattfindet [129]. Werden die PTCDA-Moleküle hingegen bei tiefen Temperaturen auf Ag(111) aufgebracht, findet sich eine metastabile Phase, in der die Moleküle in dendritartigen Inseln angehäuft sind. Erst durch zusätzliche thermische Energie arrangieren sich die Moleküle um und bilden die Herringbone-Struktur aus. Kilian *et al.* ziehen aus ihren Untersuchungen den Schluss, dass die intermolekulare Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle eine entscheidende Rolle spielt. Sie ist wesentlich für die beobachtete Umordnung, die mit einer Verringerung der Substrat-Molekül-Wechselwirkung einhergeht [130].

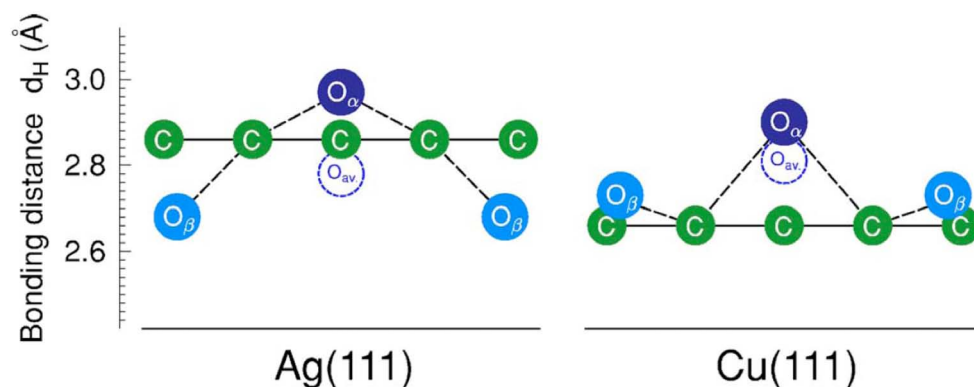


Abbildung 7.21: Adsorptionsgeometrie von PTCDA auf Ag(111) und Cu(111) gemessen mit XSW. Auf Kupfer befinden sich die Sauerstoffatome (O) über der Kohlenstoffebene (C) des Perylenkerns, während auf dem Silbersubstrat die äußeren Sauerstoffe in Richtung des Substrats verbogen sind. Der Abstand des Perylenkerns zum Substrat ist auf Kupfer geringer als auf Silber 2,66 Å vs. 2,81 Å. Die Abb. sowie die Daten sind entnommen aus [126].

Einen möglichen Anhaltspunkt für das unterschiedliche Verhalten von PTCDA auf den beiden Oberflächen liefern Messungen mittels der XSW-Technik. Man findet bei Raumtemperatur, dass PTCDA auf Ag(111) und Cu(111) sehr unterschiedliche substratinduzierte Deformationen erfährt. Während die Sauerstoffatome der Anhydridgruppen bei einem Kupfer-Substrat von der Oberfläche weggebogen sind, also höher liegen als der Perylenkern, sind die Karboxyl-Sauerstoffatome auf dem Sil-

bersubstrat in Richtung der Oberfläche und das Anhydrid-Sauerstoffatom entgegengesetzt verbogen (siehe Abb. 7.21). Obwohl die Bindung zur Cu(111)-Oberfläche stärker als auf Ag(111) ist, erfahren die Sauerstoffatome auf dem Kupfer eine repulsive Kraft. Zugleich sind die elektronegativen Sauerstoffe wesentlich für die intermolekulare Wechselwirkung, die die Umordnung mitbestimmen könnte, obwohl sie zunächst schwächer als die Substrat-Molekül-Wechselwirkung ist.

Beide Überstrukturen sind nicht kommensurabel, so dass auch geometrische Faktoren nicht als Ursache für die Umstrukturierung in Frage kommen. Die Periodizität der Überstruktur erstreckt sich über sehr viele Substratatome, so dass es unwahrscheinlich ist, dass die Verspannungen zwischen Substrat und Überstruktur für die Umordnung verantwortlich sind.

Der Shockley-Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche könnte unter der PTCDA-Insel mit einer modifizierten Wellenlänge existieren und die Überstruktur der Moleküle beeinflussen. Hinweise auf eine Wechselwirkung zwischen Molekülzuständen mit dem Oberflächenzustand werden bei den elektronischen Eigenschaften der Grenzfläche dieses Systems in dem folgenden Abschnitt diskutiert.

7.3.2 Elektronische Eigenschaften von PTCDA und CuPc auf Cu(111)

STS an unbesetzten Zuständen der PTCDA-Moleküle auf Cu(111)

Die elektronischen Eigenschaften der PTCDA-Moleküle erfahren große Veränderungen durch die Bindung an das Cu(111)-Substrat. Aus UPS-Messungen ist bereits bekannt, dass das LUMO des Moleküls durch die Wechselwirkung mit dem Kupfersubstrat vollständig gefüllt wird und somit unter E_F verschoben ist [48] (siehe auch Abb. 7.22). Folglich werden bei positiven Spannungen an der Probe als ersten Peak die modifizierten LUMO+1- und LUMO+2-Zustände des freien PTCDA-Moleküls

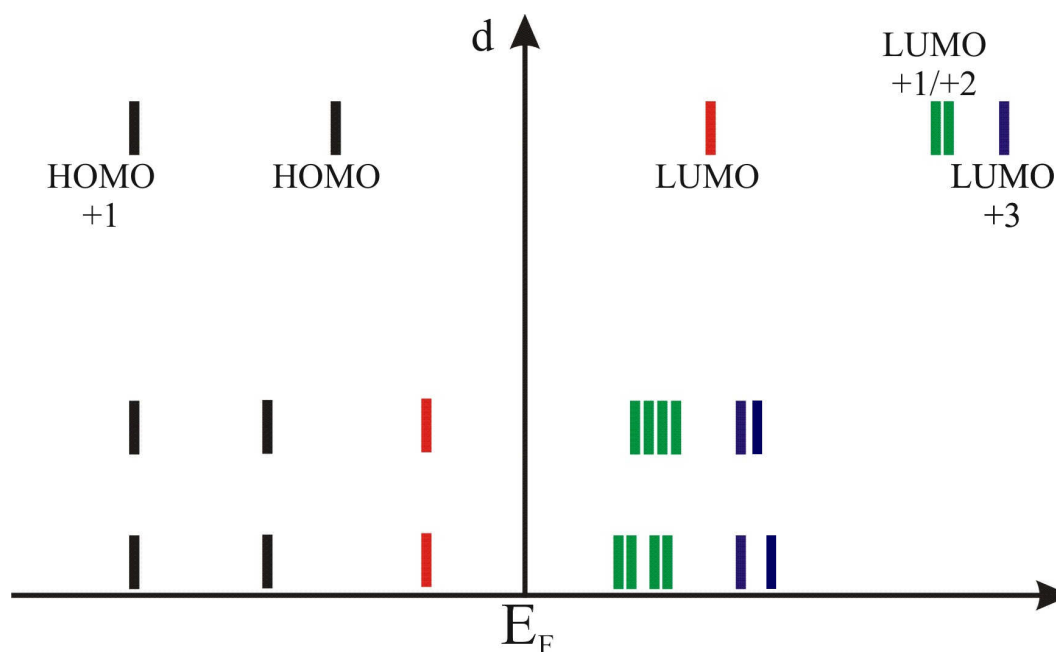


Abbildung 7.22: Energielevel-Schema für PTCDA auf Cu(111) in Abhängigkeit vom Abstand zum Substrat nach DFT-Rechnungen von Oliver Weingart, Fachbereich Chemie, Universität Duisburg-Essen. In der obersten Reihe ist die Lage der Molekülorbitale für das freie PTCDA-Molekül dargestellt. Gelangt das Molekül näher an das Substrat, verschieben sich die Zustände und das LUMO des freien Moleküls wird gefüllt. Durch die Wechselwirkung mit den d-Bändern des Substrats kann es auch zu einer Aufspaltung von Zuständen kommen, die ebenfalls vom Molekül-Substrat-Abstand abhängt.

erwartet, die den Simulationen zufolge nahezu entartet sind (siehe Abb. 2.17). In den STS-Spektren ist etwa zwischen 0,43 eV (Phase II, Abb. 7.13) und 0,6 eV (Phase I, Abb. 7.12) ein stark ausgeprägter erster Peak lokalisiert, der diesen beiden Zuständen zugeordnet wird. Ein weiterer Peak befindet sich in den Spektren jeweils ca. 0,3 eV relativ zum ersten Peak zu niedrigeren hin Bindungsenergien verschoben. Dieser kann zunächst dem LUMO+3 zugeordnet werden, was bedeuten würde, dass der Abstand zwischen LUMO+1/+2 und LUMO+3 durch die Wechselwirkung mit dem Substrat um 0,2 eV verringert ist. Mit einer modifizierten Spitze ist zusätzlich noch ein weiterer Molekülzustand bei 1,12 eV und 1,46 eV zu beobachten. Aber auch eine andere Interpretation der Peaks ist denkbar: Die Zustände LUMO+1 und LUMO+2

könnten substratinduziert eine Aufspaltung erfahren haben. Wird ein Molekül auf ein metallisches d-Band-Substrat aufgebracht, so findet zunächst durch die Wechselwirkung mit sp-Bändern eine Verbreiterung der Zustände in Resonanzen statt und anschließend eine Aufspaltung in bindende- und antibindende-Zustände [131]. Das ist eine mögliche Erklärung für die Peaks oberhalb von E_F . Die angenommen elektronischen Modifikationen durch die Adsorption von PTCDA auf dem Kupfersubstrat sind in Abb. 7.22 dargestellt.

Insgesamt muss bedacht werden, dass in den Spektren Grenzflächenzustände gemessen werden, die durch die Wechselwirkung von Molekülzuständen mit den Metallzuständen zustande kommen und somit verschoben oder aufgespalten sein können. Bei den beobachteten PTCDA-Phasen auf Cu(111) tritt eine große Variationen der elektronischen Eigenschaften auf, was durch die komplexe Adsorptiongeometrie der PTCDA-Phasen bedingt wird. Obwohl das π -Elektronensystem des Perylenkerns stark delokalisiert ist, zeigen die Spektren über verschiedenen Positionen eines Moleküls deutliche Unterschiede in der Ausprägung der Peaks (siehe Abb. 7.11). Die Zustandsdichte der unbesetzten Zustände hängt von der Kopplung zum Substrat und zum Nachbarmolekül ab. Je näher ein Molekül dem Substrat ist, desto stärker ist die Wechselwirkung. Bei metallischen Substraten bedeutet das eine Verbreiterung und ggf. Verschiebung der Molekülspektren. Je größer der Abstand des Moleküls zur Oberfläche ist, desto stärker sind die Molekülzustände vom Substrat entkoppelt und nähern sich den Eigenschaften des freien Moleküls an. Die Spektren am linken, der Metalloberfläche näheren, Ende des PTCDA-Moleküls in Abb. 7.11 (grün) sind stärker verbreitert als an den anderen Positionen und energetisch zu höheren Bindungsenergien verschoben. Das lässt vermuten, dass die Kopplung an dieser Stelle am stärksten und der Abstand zum Substrat am geringsten ist. In der Mitte finden sich ebenfalls beide Peaks, allerdings schärfer ausgeprägt als am linken Rand. Am rechten Ende des Moleküls ist der erste Peak viel stärker ausgeprägt als der Zweite. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass die schwächere Kopplung am rechten Rand des Moleküls, bedingt durch eine mögliche Molekül-Molekül-Wechselwirkung dazu

führt, dass erstens die Verbreiterung der Spektren abnimmt, zweitens die Zustände zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben werden und drittens eine Aufspaltung der Zustände am rechten Rand nahezu aufgehoben wird, so dass der größte Teil des Tunnelstroms durch isolierte LUMO+1/+2-Zustände fließt. Die Spektren der anders orientierten, also stärker verkippten Moleküle, weisen einen sehr stark verbreiterten Peak zwischen 0,3 eV und 0,9 eV auf, der offensichtlich aus verschiedenen Tunnelstromkanälen zustande kommt, die hier nicht unterschieden werden können.

Die Orientierung der Moleküle zum Substrat bzw. die exakte Adsorptionsgeometrie spielt in unseren gemessenen Daten eine untergeordnete Rolle in Bezug auf die Lage der Molekülzustände. In Abb. 7.13 ist zu sehen, dass sich die Spektren unterschiedlich orientierter Moleküle nicht so stark unterscheiden, wie die Spektren von Molekülen mit unterschiedlichem Abstand zum Substrat und am Inselrand liegenden Molekülen. In der Literatur wird angegeben, dass auf Ag(111) Verschiebungen von Zuständen um etwa 100 meV für die verschiedenen Adsorptionsplätze der PTCDA-Moleküle auftreten [24, 102, 128]. Die großen Verschiebungen von mehreren Hundert meV, die für PTCDA auf Cu(111) zu finden sind, können damit nicht erklärt werden. Die Kopplung zum Substrat und mögliche Abschirmungseffekte dominieren die elektronische Struktur der Grenzfläche.

Der LUMO+1/+2-Peak ist bei den Molekülen am Inselrand, unabhängig von ihrer Orientierung oder Höhe, nicht zu erkennen (Abb. 7.14). Abschirmungseffekte könnten prinzipiell einen Erklärungsansatz bieten, um Abweichungen in Molekülspektren in Abhängigkeit von der Anzahl der Nachbarn zu erklären. Die Ausbildung von Dipolen innerhalb der ersten Monolage und Spiegelladungen im Substrat können durch Coulomb-Abstoßung zur Abschirmung von zu injizierender Ladung führen. Hieraus folgt eine Verschiebung der Molekülzustände in STS-Messungen. Für C₆₀ auf Au(111) konnten Verschiebungen von Molekülzuständen in STS-Spektren um bis zu 400 meV durch Abschirmungseffekte nachgewiesen werden [24]. Allerdings konnten in den vorgestellten Spektren zu PTCDA auf Cu(111) keine Verschiebungen festgestellt werden, vielmehr zeigen die Spektren keine signifikanten Unterschiede

zum Referenzspektrum auf dem Substrat.

STS an besetzten Zuständen der PTCDA-Moleküle auf Cu(111)

Im Spektrum der besetzten Zustände wird mit einer der verwendeten Spitzen ein auffällig scharfer Peak gemessen, der 0,78 eV unter E_F lokalisiert ist. Die Form des Peaks ähnelt weniger einem Molekülzustand, sondern vielmehr der Form des Oberflächenzustands der Cu(111)-Oberfläche. Während Molekülzustände auf Metallen symmetrisch und verbreitert erscheinen, zeichnet sich der Oberflächenzustand durch seine typische asymmetrische Form aus (siehe Kap. 2.4.1). Ein Zustand quasifreier Elektronen, die als zweidimensionales Gas angenähert werden, ergibt eine Stufenfunktion, die in STS-Spektren einen scharfen Anstieg und im weiteren Verlauf ein Abklingen zeigen. Das Abklingen der Stufenfunktion ist bedingt durch die Abhängigkeit des Tunnelstroms von \vec{k}_{\parallel} , dem Wellenvektor parallel zur Oberfläche (siehe Kapitel 2.1.2). Der Oberflächenzustand bei etwa -0,45 eV hingegen ist in den Molekülspektren nicht zu erkennen.

Eine ähnlich scharfe Struktur in STS-Spektren an organischen Molekülen auf Metalloberflächen wurde bereits an zwei weiteren Systemen beobachtet. Inseln in der ersten Monolage von Glycin auf Cu(111) zeigen eine anisotrope parabolische Dispersionsrelation mit einem scharfen Peak in den STS-Spektren [132] (siehe Abb. 7.23). Die Erklärung zu diesen experimentellen Ergebnissen wird von Dyer und Persson geliefert [133], die anhand von DFT-Rechnungen zeigen, dass ein Überlapp der Wellenfunktionen des Glycins mit dem Oberflächenzustand des Cu(100)-Substrats zu einem resonanten Tunneln in den Oberflächenzustand führt, was die Schärfe des Peaks und die parabolische Dispersionsrelation erklärt. Die Anisotropie dieser Dispersionsrelation wird bedingt durch Unterschiede in der Bindungen der Glycin-Moleküle entlang der verschiedenen Substratachsen.

Für das Auftreten von scharfen Grenzflächenzuständen an einem weiteren Organik-Metall-System ist ein anderer Mechanismus verantwortlich. Gonzalez-Lakuna *et al.* zeigen lokale Spektroskopie-Daten und DFT-Rechnungen einer Mischschicht beste-

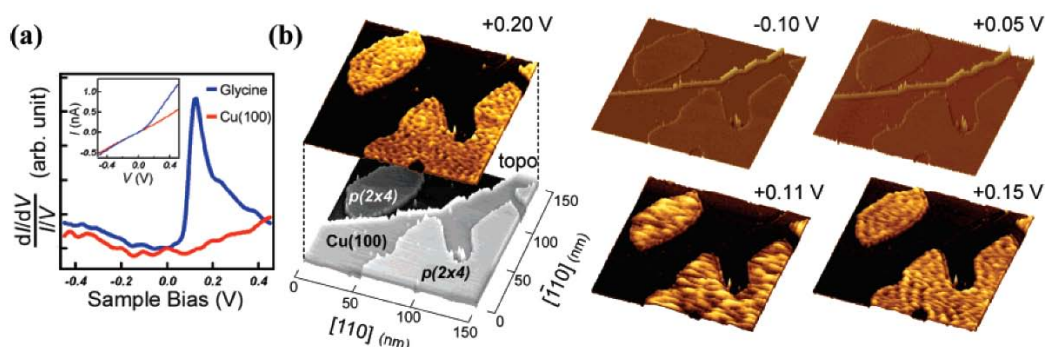


Abbildung 7.23: STS-Daten von Glycin auf Cu(111) aus [132].

hend aus TTF-³ und TCNQ⁴-Molekülen auf Au(111) [134]. Die Moleküle liegen in der Mischschicht in Reihen nebeneinander. Das TTF-Molekül ist chemisorbiert, während die TCNQ-Moleküle nur physisorbiert auf der Au(111)-Oberfläche vorliegen. Auf den TCNQ-Reihen gemessen findet sich in den STS-Spektren ein ebenfalls auffällig scharfer Peak und zwar 400 meV unterhalb der ursprünglichen LUMO-Position. Es handelt sich um ein quasi-eindimensionales Elektronenband das den Rechnungen zufolge eine Ladungsumverteilung im Substrat, bedingt durch die Organikschicht, zustande kommt. Das TTF-Molekül hingegen ist mit gefalteten Festkörperzuständen und dem Oberflächenzustand hybridisiert, was zu einem breiteren, asymmetrischen Grenzflächenzustand führt (siehe Abb. 7.24).

Die Breite des Grenzflächenzustands ist hier kleiner als für die obigen Systeme. Allerdings zeigt ein Vergleich der Messdaten mit verschiedenen Tunnelspitzen, dass die Schärfe des Oberflächenzustands und des Grenzflächenzustands von den Eigenschaften der Tunnelspitze abhängen. In den Abb. 7.18 und 7.19 erscheint der Oberflächenzustand in Spektren weniger scharf, als bei den Messungen mit der ersten Tunnelspitze (siehe Abb. 7.15 - 7.17). Es ist zu beachten, dass immer Proben- und Spitzenzuständen zu den Messungen beitragen.

Die Position des Grenzflächenzustands zwischen PTCDA und dem Cu(111)-Substrat

³Tetrathiafulvalene

⁴Tetracyanoquinodimethane

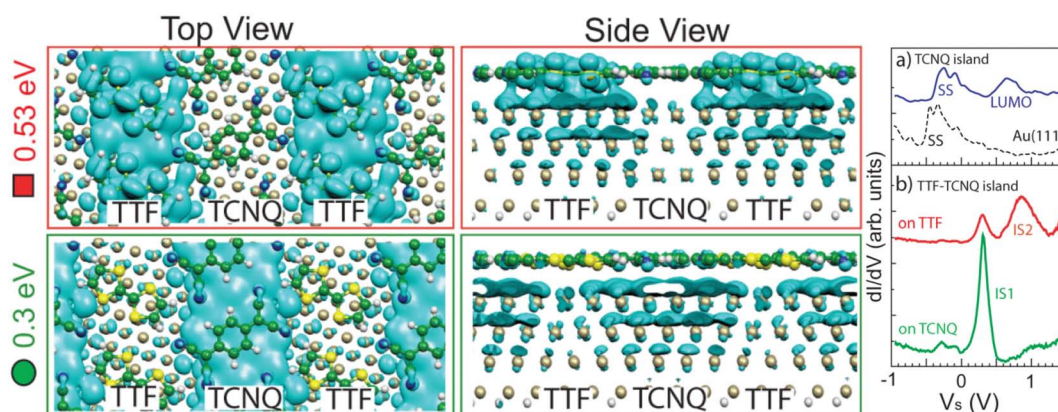


Abbildung 7.24: Messdaten und Rechnungen zu TTF und TCNQ auf Au(111) aus [134].

ist unabhängig von der Orientierung und der Höhe der Moleküle immer bei der gleichen Energie gelegen. Den UPS-Daten zufolge könnte es sich bei dem Grenzflächenzustand um das F-LUMO der PTCDA-Moleküle handeln, da die energetischen Lagen der Zustände gut übereinstimmen. Allerdings zeigen UPS-Daten auch, dass das F-LUMO des PTCDA-Moleküls auf dem Cu(111)-Substrat stark verbreitert ist [48] was hier nicht der Fall ist. Aus der Form und der Tatsache, dass der Peak immer bei der gleichen Energie liegt, kann die Vermutung aufgestellt werden, dass dem Peak ein Tunnelprozess in einen modifizierten Oberflächenzustand der Cu(111)-Oberfläche zugrunde liegt. Eine lokale Modifikation des Oberflächenzustands durch ein Adsorbat ist lange bekannt und wird als Surface-Split-Off-State bezeichnet [135, 136, 137, 138]. In dem vorliegenden Fall wird eine Verschiebung des Oberflächenzustands zu höheren Bindungsenergien beobachtet, d.h. er ist stärker bevölkert. Es ist allerdings auch bekannt, dass ein Ladungstransfer in die PTCDA-Moleküle stattfindet, wobei immer Donations- und Rückdonationsprozesse zwischen den Molekülen stattfinden. Es werden auch Elektronen aus dem HOMO und HOMO-1 der PTCDA-Moleküle ins Substrat abgegeben [139]. Für PTCDA auf Ag(111) [130] wurde diese Art der Wechselwirkung beobachtet. Dabei führen die Prozesse dazu, dass im unmittelbaren Umfeld der Moleküle ein Ladungsüberschuss entsteht, der die repulsive Wechselwirkung von CuPc-Molekülen auf Metalloberflächen bei niedrigen Bedeckungen

verursacht [91]. Rechnungen zufolge gibt es einen Netto-Ladungstransfer von 0,5 eV pro PTCDA-Molekül [139]. Die PTCDA-Moleküle könnten durch die Wechselwirkung mit dem Substrat lokal einen Elektronenüberschuss unterhalb der Molekül-Inseln verursachen, die das Absenken des Oberflächenzustands zur Konsequenz hat. Eine Hybridisierung des Oberflächenzustands mit Festkörperzuständen, möglicherweise den d-Bändern, könnte ebenfalls durch die Wechselwirkung mit dem PTCDA-Molekülen stattgefunden haben. Das F-LUMO ist entweder nicht zu erkennen, da es zu stark verbreitert ist und im Rauschen untergeht oder es ist beteiligt an dem Grenzflächenzustand, der als scharfer Peak gemessen wird. Gegen eine Beteiligung des F-LUMO an dem Grenzflächenzustand spricht die Beobachtung, dass die energetische Lage des Peaks unabhängig von der Adsorptionsumgebung der Moleküle ist.

STS an PTCDA/CuPc-Molekülen auf Cu(111)

Während in STS-Spektren an einzelnen CuPc-Molekülen auf dem Cu(111)-Substrat keine Peaks beobachtet werden, die sich signifikant vom Substrat unterscheiden, findet sich in den Spektren der CuPc-Moleküle, die an einer PTCDA-Insel adsorbiert sind, der gleiche scharfe Peak unterhalb E_F wie über den PTCDA-Molekülen. Der Peak ist dabei nicht überall über dem CuPc-Molekül zu finden, sondern nur über bestimmten Armen der Moleküle. Dabei ist nicht einfach der Abstand von der PTCDA-Insel ausschlaggebend für die Existenz des Zustands. Die Orientierung der CuPc-Moleküle relativ zu den PTCDA-Molekülen scheint eine kritische Rolle zu haben. Während bei einem der Moleküle nur einer der vier Arme diesen Zustand in den Spektren aufweist (siehe Abb. 7.16), wird bei einem anderen Molekül beobachtet, dass an drei Armen der Grenzflächenzustand vorhanden ist (siehe Abb. 7.17). Die CuPc-Arme, die unmittelbar an eine PTCDA-Insel angrenzen, haben den Grenzflächenzustand bei der gleichen Energie wie die PTCDA-Moleküle. Diejenigen Arme, die weiter von der Insel entfernt sind, haben den Zustand energetisch in Richtung E_F verschoben, also hin zu der ursprünglichen energetischen Lage des

Oberflächenzustands.

Über welchen Mechanismus der Zustand auf die CuPc-Moleküle übertragen wird, ist unklar. Prinzipiell gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten: Es kann sein, dass der Zustand nur im Substrat lokalisiert ist und mit dem Abstand von der PTCDA-Insel abklingt. Das würde bedeuten, dass man durch die CuPc-Moleküle beobachtet, wie der Oberflächenzustand wieder die ursprünglichen Eigenschaften annimmt. Da aber der Abstand zur Insel nicht das einzige Kriterium zu sein scheint, ist es auch möglich, dass die Molekülzustände ebenfalls an dem Grenzflächenzustand beteiligt sind, so dass die Kopplung direkt von dem PTCDA-Molekül zum CuPc-Molekül stattfindet, indem die Zustände, beispielsweise über einen Überlapp der Wellenfunktionen übertragen werden. Dagegen spricht die schwache Wechselwirkung der Moleküle bei Submonolagen-Bedeckungen. PTCDA-Moleküle wechselwirken in lateraler Richtung über vdW- und elektrostatische Kräfte miteinander. Bei CuPc-Molekülen scheint bei niedrigen Bedeckungen eine substratvermittelte repulsive Wechselwirkung vorzuliegen [91] und bei höheren Bedeckungen bestimmen vdW-Kräfte die intermolekulare Wechselwirkung. Zwischen PTCDA- und CuPc-Molekülen können vdW- und elektrostatische Kräfte angenommen werden.

Die Ko-Adsorption von PTCDA- und CuPc-Molekülen führt zur Ausbildung von Organik-Metall-Grenzflächenzuständen. Es gibt Indizien für die Ausbildung eines modifizierten zweidimensionalen Grenzflächenzustands, der durch die Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle mit dem Cu(111)-Oberflächenzustand und Festkörperzuständen verursacht sein könnte.

8 Zusammenfassung und Ausblick

8.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Eigenschaften organischer Moleküle im Hinblick auf mögliche Modifikationen durch ein Trägersubstrat untersucht werden. Die ursächlichen Mechanismen finden auf atomarer Skala statt, so dass die lokale Spektroskopie in Kombination mit der Mikroskopie die geeignete Methode zur Analyse der Grenzflächeneigenschaften der Adsorbat-Substrat-Systeme ist. Dazu bietet sich speziell die Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie (STM und STS) bei tiefen Temperaturen an. Messungen bei Temperaturniveaus um 10 K gewährleisten eine hohe thermische Stabilität während der Spektroskopie. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis entscheidend verbessert. Zu diesem Zweck wurde ein Tieftemperatur-STM entwickelt, mit dem PTCDA- und CuPc-Moleküle untersucht und deren elektronische Eigenschaften auf Cu(111) bestimmt worden sind. Um das Wachstum von PTCDA auf NaCl/Cu(111) mikroskopisch untersuchen zu können, wurde ein Raumtemperatur-STM verwendet.

8.1.1 CuPc auf Cu(111)

Einzelne CuPc-Moleküle auf einem Cu(111)-Substrat, das bis auf eine Temperatur von 10 K gekühlt wurde, nehmen einen On-Top-Adsorptionplatz auf den Kupferterrassen ein und sind an einer Symmetrieachse des Substrats ausgerichtet. Die vierzählige Symmetrie freier CuPc-Moleküle wird bei der Adsorption auf dem Substrat gebrochen und auf eine zweizählige Symmetrie reduziert. Daraus ergeben sich

drei äquivalente Orientierungen für die Moleküle auf der Oberfläche, die im Experiment gefunden werden konnten. Wenn die Moleküldichte erhöht wird, bilden sich Molekülketten und geordnete Inseln mit einer kommensurablen Überstruktur aus. CuPc-Moleküle, die in einer unmittelbaren Wechselwirkung mit anderen stehen, zeigen ebenfalls eine Symmetriebrechung, allerdings ist der intramolekulare Kontrast, gegenüber den freien Molekülen verändert.

Freie CuPc-Moleküle auf den Kupferterrassen weisen ein Schalten zwischen zwei diskreten Niveaus auf, wenn die besetzten Zustände der Probe zum Tunnelstrom beitragen. Moleküle, die in Wechselwirkung mit anderen Adsorbaten oder Defekten stehen, zeigen kein Schalten.

UPS-Messungen, die in Kooperation mit der AG Prof. Umbach/Reinert an der Universität Würzburg durchgeführt wurden, haben ergeben, dass das ehemalige LUMO des freien CuPc-Moleküls auf der Cu(111)-Oberfläche besetzt ist und bei etwa 0,4 eV unter der Fermienergie gelegen ist. Zudem wurde gefunden, dass der Oberflächenzustand des Cu(111)-Substrats linear mit der CuPc-Bedeckung zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben wird.

Die Adsorption eines vierzähligen Adsorbats auf einem sechszähligen Substrat kann nur eine zweizählige Symmetrie ergeben. Im Falle von CuPc auf Cu(111) ist dies, im Gegensatz zu CuPc auf Au(111) beispielsweise, auch in den STM-Daten wiederzufinden, was mit einer stärkeren Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung erklärt werden kann. Die zweizählige Symmetrie kann prinzipiell elektronisch oder geometrisch bedingt sein, wobei die Adsorptionsgeometrie eine geometrische Deformation des Moleküls nahelegt. So kann auch erklärt werden, dass die Moleküle, die in Ketten oder Inseln angeordnet sind, einen anderen Kontrast aufweisen. Sie könnten, bedingt durch die intermolekulare Wechselwirkung, einen anderen Adsorptionsplatz einnehmen, der zu einer abweichenden Deformation führen könnte.

Aus den UPS-Daten geht hervor, dass ein Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbat stattfindet, der die elektronischen Eigenschaften der Moleküle verändern könnte. Die Annahme liegt nahe, dass die Elektronen aus dem Oberflächenzustand,

der mit zunehmender CuPc-Bedeckung entvölkert wird, in die Molekülzustände übergehen.

Das Schalten zeigt, dass eine Bistabilität in den besetzten Zuständen der Probe vorliegt. Ein Erklärungsansatz für das Schalten könnte sein, dass die Tunnelspitze spontane Konformationsänderungen an den rauschenden Armen der Moleküle verursacht. Nimmt man an, dass die ursprüngliche Entartung der LUMO-Orbitale substratinduziert aufgehoben wird, so könnte es sein, dass die Konformationsänderungen der Molekül-Arme die Kopplung des entsprechenden LUMO-Orbitals derart beeinflusst, dass in der einen Konfiguration mehr und in der anderen weniger Strom durch den Zustand fließt. Das Binden der Moleküle an andere Adsorbate oder Defekte wirkt sich offenbar stabilisierend auf die Moleküle aus, so dass kein Schalten mehr verursacht werden kann. Die intermolekulare Wechselwirkung scheint dominant gegenüber dem Einfluss der Tunnelspitze zu sein. Möglicherweise wird die Beweglichkeit der Molekül-Arme durch die Bindung an die Umgebung unterdrückt, so dass keine Konformationsänderung induziert werden kann.

8.1.2 PTCDA auf NaCl/Cu(111)

PTCDA-Moleküle auf einem dünnen NaCl-Film, der auf Cu(111) gewachsen wurde, benetzen die NaCl-Terrassen nicht, sondern adsorbieren nur an monoatomaren, polaren NaCl-Stufenkanten. Konsistent mit den STM-Messungen ergeben Kraftfeld-Rechnungen, dass die energetisch günstigste Adsorptionskonfiguration von PTCDA an einer NaCl-Stufenkante die Variante ist, bei der die Sauerstoffenden des Moleküls an einer Na-Stufenkante angebunden sind. Das Erhöhen der Moleküldichte führt zunächst zur weiteren Anlagerung von PTCDA um die NaCl-Stufenkanten herum. Den polaren Richtungen des Substrats folgend, weisen die Moleküle zwei Ausrichtung mit einem relativen Winkel von 90° auf. Ab einer Bedeckung von etwa 0,4 Monolagen beginnt das Höhenwachstum; die Moleküle in der zweiten Lage weisen dabei die gleichen Orientierungen auf, wie die der ersten Lage. Die meisten Moleküle jedoch findet man auf den Kupferrassen adsorbiert. Dort bilden sie geordnete Inseln mit zwei

neuen Einheitszellen, die zuvor für PTCDA auf Cu(111) nicht beobachtet worden sind. Die Moleküle in den Inseln sind in Reihen angeordnet, die an nebeneinander gesetzte Stangen erinnern.

Die Bindungsenergie von PTCDA auf Cu(111) scheint stärker zu sein als auf NaCl, da die meisten Moleküle dort adsorbieren. Während PTCDA auf Cu(111) chemisorbiert, scheinen elektrostatische Kräfte die Bindung zum NaCl zu dominieren, da sie nur an polaren Stufenkanten angebunden werden. Im Gegensatz zum NaCl-Einkristall findet man auf dem dünnen Film keine geordnete Monolage, was wahrscheinlich auf die Unterschiede der NaCl-Substrate zurück zu führen ist; aus der Literatur geht hervor, dass die Doppellage NaCl auf Cu(111) verspannt auf dem Cu(111) wächst.

Eine mögliche Erklärung für abweichende Anordnung der PTCDA-Moleküle auf den Kupferterrassen könnte sein, dass die elektrostatische Ladungsverteilung der PTCDA-Moleküle, die für die typische Herringbone-Struktur, die man auf Cu(111) sonst beobachtet, verantwortlich ist, hier verändert ist. Es könnte sich ein Organik-Metall-Komplex, das Na₂-PTCDA, gebildet haben, bei dem die negative Teilladung der Sauerstoff-Atome teilweise kompensiert sein könnte.

8.1.3 Spektroskopie an CuPc/PTCDA auf Cu(111)

Bei niedrigen Gesamtbedeckungen von PTCDA und CuPc auf Cu(111) bilden die Moleküle keine geordnete Mischphase aus. Man findet einzelne CuPc-Moleküle auf den Cu(111)-Terrassen verteilt oder an den Kanten von geordneten Inseln, die von den PTCDA-Molekülen gebildet werden. Zwei Herringbone-Strukturen konnten als Einheitszelle der PTCDA-Struktur innerhalb der Inseln bestimmt werden. Diese unterscheiden sich allerdings von den bekannten Strukturen, die im Gegensatz zu den hier vorgestellten Daten, bei Raumtemperatur ermittelt wurden. Die Moleküle liegen nicht mehr flach, sondern verkippt auf der Oberfläche.

In der lokalen Spektroskopie findet man einen auffällig scharfen Peak bei 0,78 eV unter der Fermienergie. Die Form ist nicht symmetrisch wie die Molekülzustände

üblicherweise, sondern sind asymmetrisch und ähneln der Form des Oberflächenzustands, welcher in den Molekülspektren nicht mehr beobachtet werden kann. Dieser scharfe Peak findet sich auch in CuPc-Spektren wieder, die an eine PTCDA-Insel angebunden sind.

Es konnte gezeigt werden, dass PTCDA-Moleküle auf Cu(111)-Grenzflächenzustände bilden. Das ehemalige LUMO des PTCDA-Moleküls wird aus dem Oberflächenzustand des Kupfersubstrats gefüllt und unter die Fermi-Kante verschoben. Ein neuer Hybridzustand unter der Wechselwirkung der PTCDA-Moleküle mit dem Shockley-Oberflächenzustand entsteht. Der zeigt im STS Profilcharakteristika eines zweidimensionalen Zustands. Befinden sich PTCDA- und CuPc-Moleküle in Kontakt so wird dieser Grenzflächenzustand auch über den CuPc-Molekülen gemessen. Der Übertragungsmechanismus könnte substratvermittelt oder über eine direkte Kopplung zwischen den Molekülen erfolgen.

Im Gegensatz zu den bekannten Strukturen bei Raumtemperatur, liegen die PTCDA-Moleküle bei 10 K nicht mehr flach auf der Cu(111)-Oberfläche, sondern verkippt auf dem Substrat. Innerhalb größer Überstrukturen sind die einzelnen Moleküle in der Einheitszelle unterschiedlich an das Substrat gekoppelt, folglich sind die Molekülzustände deutlich verschoben. Die Experiment verdeutlichen, dass die Energetik der Grenzflächstruktur zwischen PTCDA und Cu(111) noch nicht verstanden ist. Offensichtlich spielt neben der starken Molekül-Substrat-Wechselwirkung die intermolekulare Wechselwirkung eine entscheidende Rolle für die Dynamik und Energetik bei der Kopplung der PTCDA-Moleküle untereinander und zum Metallsubstrat.

8.2 Ausblick

8.2.1 CuPc auf Cu(111)

Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse erfordert eine Ergänzung durch theoretische Analysen. Dazu wurden erste DFT-Rechnungen zu dem System CuPc

auf Cu(111) in Kooperation mit Prof. N. Lorente¹ bereits begonnen. Die exakte Adsorptionsgeometrie und Verbiegung der Moleküle auf der Oberfläche soll für isolierte und für Moleküle in größeren Domänen simuliert werden. Zudem kann die Aufhebung der Entartung und der Elektronentransfer untersucht werden.

In weiteren Experimenten soll ein Phasendiagramm der CuPc-Überstruktur in Abhängigkeit von der Bedeckung und Temperatur es ermöglichen die substratvermittelte intermolekulare Wechselwirkung exakter zu charakterisieren.

Die Herkunft des Telegraphenrauschens soll genauer analysiert werden, indem der Tunnelstrom mit hoher Ortsauflösung und in Abhängigkeit von Tunnelspannung aufgezeichnet wird.

8.2.2 PTCDA auf NaCl/Cu(111)

Eine Möglichkeit dünne Alkalihalogenid-Filme zur Entkopplung von organischen Molekülen von metallischen Substraten zu nutzen, ist das Aufbringen der PTCDA-Moleküle bei tiefen Temperaturen. Werden die PTCDA-Moleküle sofort beim Auftreffen auf die unpolare NaCl-Terrasse gebunden, kann deren elektronische Struktur mittels STM und STS untersucht werden, ohne dass elektrostatische Kräfte die Eigenschaften der PTCDA-Moleküle verändern.

Vergleichende lokale Spektroskopie-Messungen an PTCDA-Molekülen auf den Substraten Cu(111) und NaCl/Cu(111) sollen klären, ob die Ausbildung eines Organik-Metall-Komplexes die Ursache für die neue Überstruktur auf Cu(111) ist.

8.2.3 Spektroskopie an CuPc/PTCDA auf Cu(111)

Eine flächendeckende, spektroskopische Analyse der lokalen elektronischen Eigenschaften der PTCDA-Inseln, verbunden mit den Informationen über deren strukturellen Charakteristika, soll ein vollständiges Verständniss des Kopplungsmechanismus des Archetyp-Moleküls PTCDA an das Cu(111)-Substrat und das entstehen

¹Centro de investigaciones en Nanociencia y Nanotecnología, Spanien.

von spezifischen Grenzflächenzuständen liefern.

Energieabhängige Abbildungen der Zustandsdichte, so genannte dI/dV -Bilder können Aufschluss über die laterale Entwicklung des Grenzflächenzustands geben, und sollen damit eine mögliche Beteiligung der Molekülzustände an den auffälligen Strukturen in den Spektren klären.

Die Orientierung der CuPc-Moleküle relativ zu den PTCDA-Molekülen spielt erwartungsgemäß eine wesentliche Rolle für die Kopplung von Zuständen zwischen den Molekülen, falls die Übertragung direkt zwischen den Molekülen stattfinden sollte. Durch Variation des Mengenverhältnisses der Molekülsorten können unterschiedliche Mischschichten von PTCDA und CuPc präpariert werden, deren elektronischen Eigenschaften mittels STS untersucht werden sollen. Dieses System bietet die Möglichkeit den Kopplungsmechanismus zwischen einem Donor-/Akzeptor-System auf molekularer Skala zu untersuchen und zu funktionalisieren.

Danksagung

Nun möchte ich vielen Danken, die diese Arbeit erst möglich gemacht haben: Prof. Rolf Möller für die Betreuung meiner Promotion. Dafür, dass er immer Zeit gefunden hat sich, neben der wissenschaftlichen Fragen, auch in experimentellen Angelegenheiten einzubringen und zu Schulen.

Prof. Marika für die Übernahme die Zweitkorrektur und Prof. Dietrich Wolf für Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Unserer unentbehrlichen "Techniker-Crew", die immer verlässlich mit Rat und Tat beigestanden hat. Ohne Detlef Utzat, wäre kaum ein Gerät im Labor gelaufen, ohne Willy Platz würde wohl nichts im Labor stehen. Helmut Müntz hat die hoffnungslosesten Pumpen zum laufen bekommen und Doris Steeger, die eine Verstärkung in allen Bereichen ist. Zudem auch Dank für ein inniges Verhältnis über all die Jahre! Thorsten Wagner, meinem Betreuer zu Beginn der Promotion dafür, dass er immer in Notfällen eingesprungen ist und mir viel Last abgenommen hat. Sascha Koch, dem ersten Diplomanden, den ich betreut habe für, der immer motiviert und lustig war. Unseren neuen Diplomanden Maren Cottin und Andreas Sonntag, sie sind einfach die besten Diplomanden der Welt. Hannes Schaffert, der nun die Nachfolge angetreten hat und ein unglaublicher Gewinn ist (nicht nur, weil er großartige Musik beisteuert). Markus Fendrich für gute Buchtipps, Diskussionen und Freundschaft, Manny Lange, dem liebsten Diplomanden aller Zeiten, ich durfte ihn etwas betreuen und Denis van Vörden für die wertvolle Hilfe im Umgang mit Tex und interessante Filmtipps. Tobias Kunstmann, sein unerschöpfliches Wissen um die Habe der Arbeitsgruppe und seine Hilfsbereitschaft haben mich häufig vor der Verzweiflung bewahrt. Alex

Bernhart für Hilfsbereitschaft, Ehrlichkeit und Humor. Mark Kaspers für Musik, gute Unterhaltung und Hilfe. Manfred Matena für gute Gespräche während der Konferenzen.

Der Hermann-AG, die allesamt immer eine neue Perspektive in die wissenschaftliche Diskussion eingebracht haben, David Krix für seine große Hilfsbereitschaft auf der Arbeit und seinen guten Humor außerhalb der Arbeit. Ullrich Hagemann, dessen schräger Witz die AG-Sitzungen lockert. Ramona Nünthel für moralischen Beistand. Hermann Nienhaus für wissenschaftliche Diskussionen und die Möglichkeit an einem neuen Projekt teilnehmen zu dürfen.

Christian Bobisch, der immer ein guter Freund, ein lustiger Kommilitone, hilfsbereiter Kollege und mir eine starke Stütze war.

Meinen Freunden, auch wenn ich jetzt nicht alle benennen kann, ohne sie wäre ich nicht dieselbe. Sadife, die mich in den letzten elf Jahren in Allem begleitet hat und meine Arbeit lesen musste und Ergün, der durch die Weltgeschichte fahren musste, um sie mir zu bringen, Hasret und Aaron für die Stütze in innigen Freundschaften, Flo für die Leichtigkeit, Strat für die Besonderheit, den Korsen für viel Freude. Ayse und Kay, nicht nur für die wertvolle Freundschaft, sondern auch für die Korrekturen der Arbeit. Sevilay und Ender, die mich in vielerlei Hinsicht aufgefangen haben, mir teure Freunde sind und mit Henna mehr Glück in die Welt gebracht haben. Suay, der große Bruder, den ich nie hatte und Aylin, die einfach immer gut tun. Demet, den Ilhan-Schwestern und Hüsne die meine letzte Promotionsphase ertragen mussten und mitgefiebert haben. Özgür, der mir wohl die größte Hilfe während der Schreibphase war, für seine gewaltige Unterstützung.

Meiner Familie, die mir die Welt bedeutet. Damit sind nicht nur meine Geschwister und Eltern gemeint, sondern auch meine Cousinen und Cousins, die immer da waren, wenn ich sie gebraucht habe und Geduld hatten, wenn ich für mich sein musste.

9 Verzeichnis der Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskop
ARUPS	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
CoPc	Kobalt-Phthalocyanin
CuPc	Kupfer-Phthalocyanin
CITS	Current Imaging Tunneling Spectroskopie
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
E_F	Fermieenergie
ESQC	electron scattering quantum chemistry
fcc	Flächenzentriertes Kristallgitter
FFT	fast fourier transformation
FLUMO	ehemaliges LUMO

HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
LDOS	Lokale Zustandsdichte
LEED	Beugung niederenergetischer Elektronen
LT-STM	Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop
LUMO	Tiefstes unbesetztes Molekülorbital
Me-Pc	Metall-Phthalocyanin
MFM	Magnetkraftmikroskop
ML	Monolage
NaCl	Natrium-Chlorid
OFET	Organischer Feldeffekt-Transistor
OLED	Organische Leuchtdiode
PES	Photoelektronenspektroskopie
PTCDA	3,4,9,10 Perylentetrakarbonsäure-Dianhydrid
spm	Rastersondenmikroskop
STM	Rastertunnelmikroskop

STS	Rastertunnelspektroskopie
vdW	van der Waals
UHV	Ultrahochvakuum
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
XPS	Röntgen-Photoelektronenspektroskopie

Abbildungsverzeichnis

2.1	Röhrenpiezo	20
2.2	Messprinzip eines Rastertunnelmikroskops	21
2.3	Schematische Darstellung des Tunnelkontakts	23
2.4	Schema des Tunnelprozesses durch ein Adsorbat	28
2.5	Energieschema des Photoemissionsprozesses	32
2.6	Universelle Kurve der mittleren inelastischen freien Weglänge	33
2.7	LT-STM-Bild der Cu(111)-Oberfläche mit atomarer Auflösung	34
2.8	STS-Daten der Cu(111)-Oberfläche	35
2.9	UPS-Spektrum der Cu(111)-Oberfläche	36
2.10	LT-STM-Bild von CuPc-Molekülen adsorbiert auf der Cu(111)-Oberfläche	36
2.11	Hyperchem-Modell des NaCl-Festkörpers	38
2.12	STM-Übersichtsbild von 1,5 ML NaCl auf Cu(111)	40
2.13	STM-Bild: (001)-Ebene von NaCl auf Cu(111)	41
2.14	Das PTCDA-Molekül	42
2.15	Kristallstrukturen von PTCDA	43
2.16	Herringbone-Struktur der PTCDA-Moleküle der [102	44
2.17	Bedeckungsabhängige UPS-Spektren von PTCDA auf Cu(111)	45
2.18	Das CuPc-Molekül	46
2.19	Energetische Lage der HOMO-LUMO-Bandlücke ausgewählter orga- nischer Halbleiter	48
3.1	Schema der UHV-Anlage	52

3.2	Zeichnung des Manipulatorkopfes an der ESCA	54
3.3	Foto eines dreifachen Molekülofens	55
3.4	Skizze des 'Konstanzer' STM-Feinantriebs	56
3.5	Aufsicht auf das 'Konstanzer' STM	57
3.6	Schematische Darstellung des LT-STMs	59
3.7	Foto der Scanner-Einheit	60
3.8	Skizze des Trägheitsgleiters	61
3.9	Foto von der Tunnelspitze	62
3.10	Foto des LT-STMs im inneren Schild	63
3.11	Foto der LT-STM-Beschildung	64
3.12	Heliumfluss	66
3.13	Fast-Fourier-Transformationen der Cu(111)-Oberfläche	68
5.1	Übersichtsbild: 0,1 ML CuPc auf Cu(111)	76
5.2	LEED-Daten von CuPc auf Cu(111)	77
5.3	STM-Bilder von CuPc mit atomarer Auflösung des Cu(111)-Substrats	78
5.4	Adsorptionsplatzbestimmung eines CuPc-Moleküls auf Cu(111)	79
5.5	Winkelverteilung von CuPc auf Cu(111)	80
5.6	Rauschen im Tunnelstrom	81
5.7	LT-STM-Bild: CuPc-Moleküle auf Cu(111)	82
5.8	Tunnelstrom	83
5.9	FFT-Spektren des Tunnelstroms	85
5.10	LT-STM-Bild: 0,3 ML CuPc auf Cu(111)	86
5.11	LT-STM-Bilder: 0,5 ML CuPc auf Cu(111)	88
5.12	UPS-Spektren: CuPc auf Cu(111)	89
5.13	Bindungsenergie des Shockley-Oberflächenzustands	90
5.14	DFT-Rechnungen: CuPc auf Cu(111)	91
5.15	Simulationen der beiden entarteten e_g -Orbitale	95
6.1	Übersicht: 0,1 ML PTCDA auf NaCl/Cu(111)	101

6.2	Adsorption von PTCDA an monoatomaren NaCl-Stufenkanten	102
6.3	Adsorption von PTCDA-Molekülen an einer NaCl-Insel	103
6.4	PTCDA-Moleküle an NaCl-Stufenkanten und an einem Defekt	104
6.5	0,4 ML PTCDA auf NaCl/Cu(111)	105
6.6	Mobilität von PTCDA auf NaCl/Cu(111)	107
6.7	Rodstrukturen von PTCDA auf Cu(111)	108
6.8	Simulationen von PTCDA an einer NaCl Stufenkante	110
7.1	Übersichtsbild: 0,25 ML PTCDA und 0,25 ML CuPc auf Cu(111) . .	117
7.2	Übersichtsbild: 0,3 ML PTCDA und 0,05 ML CuPc auf Cu(111) . . .	118
7.3	CuPc-Moleküle, adsorbiert an einer PTCDA-Insel	119
7.4	Vergrößerter Ausschnitt einer PTCDA-Insel	120
7.5	Herringbone-Struktur von PTCDA auf Cu(111)	121
7.6	Phase II von PTCDA auf Cu(111) bei 10 K	121
7.7	Phase I von PTCDA auf Cu(111) bei 10 K	123
7.8	Lage der PTCDA-Moleküle auf Cu(111) bei 10 K	123
7.9	STS Spektren der Cu(111)-Oberfläche	124
7.10	STS-Messorte	125
7.11	dI/dV-Spektren der unbesetzten Zustände eines PTCDA-Moleküls . .	126
7.12	dI/dV-Spektren unbesetzter Zustände unterschiedlich orientierter PTCDA-Moleküle	127
7.13	dI/dV-Spektren unbesetzter Zustände verschiedener PTCDA-Moleküle	128
7.14	Vergleich der dI/dV-Spektren unbesetzter Zustände von PTCDA-Molekülen (Phase I)	129
7.15	dI/dV-Spektren besetzter Zustände eines PTCDA-Moleküls	131
7.16	dI/dV-Spektren besetzter Zustände an den vier Armen eines CuPc-Moleküls	132
7.17	dI/dV-Spektren besetzter Zustände eines zweiten CuPc-Moleküls . .	133
7.18	dI/dV-Spektren besetzter Zustände an den Anhydridgruppen	134

7.19 dI/dV-Spektren besetzter Zustände gemessen über zwei CuPc-Armen und einem benachbarten PTDCA-Molekül	135
7.20 dI/dV-Spektren besetzter Zustände gemessen über zwei CuPc-Armen und zwei PTDCA-Molekülen	136
7.21 Adsorptionsgeometrie von PTCDA auf Ag(111) und Cu(111) gemessen mit XSW	140
7.22 Energielevel-Schema für PTCDA auf Cu(111)	142
7.23 STS-Daten von Glycin auf Cu(111)	146
7.24 Messdaten und Rechnungen zu TTF und TCNQ auf Au(111)	147

Literaturverzeichnis

- [1] FRIEND, R. H. ; GYMER, R. W. ; HOLMES, A. B. ; BURROUGHES, J. H. ; MARKS, R. N. ; TALIANI, C. ; BRADLEY, D. D. C. ; SANTOS, D. A. D. ; BREDAS, J. L. ; LOGDLUND, M. ; SALANECK, W. R.: Electroluminescence in conjugated polymers. In: *Nature* 397 (1999), Januar, Nr. 6715, S. 121–128. – ISSN 0028–0836
- [2] DIMITRAKOPOULOS, C. D. ; MALENFANT, P. R. L.: Organic thin film transistors for large area electronics. In: *Adv. Mat.* 14 (2002), Januar, Nr. 2, S. 99
- [3] PEUMANS, P. ; YAKIMOV, A. ; FORREST, S. R.: Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. In: *J. Appl. Phys.* 93 (2003), April, Nr. 7, S. 3693–3723
- [4] FORREST, S.R.: Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques. In: *Chem. Rev.* 97 (1997), Oktober, Nr. 6, S. 1793–1896. – ISSN 0009–2665
- [5] KARL, N.: Charge carrier transport in organic semiconductors. In: *Synth. Metals* 133–134 (2003), März, S. 649–657
- [6] LIAO, Meng-Sheng ; SCHEINER, Steve: Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, Metal=Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 22, S. 9780

- [7] BLOCHWITZ, J. ; PFEIFFER, M. ; FRITZ, T. ; LEO, K.: Low voltage organic light emitting diodes featuring doped phthalocyanine as hole transport material. In: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998), August, Nr. 6, S. 729–731
- [8] LUNT, R. R. ; BENZIGER, J. B. ; FORREST, S. R.: Growth of an ordered crystalline organic heterojunction. In: *Adv. Mat.* 19 (2007), Dezember, Nr. 23, S. 4229–4233
- [9] WIESENDANGER, R. ; WIESENDANGER, R. (Hrsg.): *Scanning Probe Microscopy: Analytical Methods (Nanoscience and Technology)*. Springer Berlin, Heidelberg Springer Series in Nano Science and Technology (1998), 1998
- [10] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: Tunneling through a controllable vacuum gap. In: *Applied Physics Letters* 40 (1982), Nr. 2, S. 178–180
- [11] BINNIG, G. ; ROHRER, H. ; GERBER, Ch. ; WEIBEL, E.: 7 \times 7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), Januar, Nr. 2, S. 120–
- [12] WAGNER, Thorsten: *Organische Heteroschichten: Untersuchung der Wechselwirkung organischer Moleküle auf metallischen Oberflächen*, University of Duisburg-Essen, Diss., 2006
- [13] BARDEEN, John: Tunneling from a Many-Particle Point of View. In: *Physical Review Letters* 6 (1961), S. 57–59
- [14] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory of the scanning tunneling microscope. In: *Physical Review B* 31 (1985), S. 805–813
- [15] TERSOFF, J. ; HAMANN, D. R.: Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), S. 1998–2001

- [16] CHEN, C. J.: Origin of atomic resolution on metal surfaces in scanning tunneling microscopy. In: *Physical Review Letters* 65 (1990), Juli, Nr. 4, S. 448–451
- [17] SAUTET, P. ; JOACHIM, C.: Electronic transmission coefficient for the single-impurity problem in the scattering-matrix approach. In: *Physical Review B* 38 (1988), Dezember, Nr. 17, S. 12238–12247
- [18] SAUTET, P. ; JOACHIM, C. ; L., Bocquet M. ; SAMERON, M.: STM image calculation for adsorbate recognition. In: *Annales de Chimie France* 17 (1992), S. 217–227
- [19] DRAKOVA, D.: Theoretical modelling of scanning tunnelling microscopy, scanning tunnelling spectroscopy and atomic force microscopy. In: *Reports on Progress in Physics* 64 (2001), Nr. 2, S. 205–290
- [20] CERDÁ, J. ; VAN HOVE, M. A. ; SAUTET, P. ; SALMERON, M.: Efficient method for the simulation of STM images. I. Generalized Green-function formalism. In: *Physical Review B* 56 (1997), December, Nr. 24, S. 15885–15899
- [21] NICOARA, Nicoleta ; ROMAN, Elisa ; GOMEZ-RODRIGUEZ, Jose M. ; MARTIN-GAGO, Jose A. ; MENDEZ, Javier: Scanning tunneling and photoemission spectroscopies at the PTCDA/Au(1 1 1) interface. In: *Organic Electronics* 7 (2006), Oktober, Nr. 5, S. 287–294
- [22] FEENSTRA, R.M. ; STROSCIO, Joseph A. ; FEIN, A.P.: Tunneling spectroscopy of the Si(111)2 × 1 surface. In: *Surface Science* 181 (1987), Nr. 1-2, S. 295 – 306. – ISSN 0039–6028
- [23] TSIPER, E.V. ; SOOS, Z.G. ; GAO, W. ; KAHN, A.: Electron polatization at surfaces and thin film of organic molecular brystals: PTCDA. In: *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002), S. 47
- [24] TORRENTE, I. ; FRANKE, K. ; PASCUAL, J.: Spectroscopy of C-60 single

- p molecules: the role of screening on energy level alignment. In:
- J. Phys.: Cond. Matt*
- 20 (2008), S. 184001
- [25] SEAH, M.P. ; DENCH, W.A.: Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces. In: *Surface and Interface Analysis* 1 (1979), S. 2
 - [26] CROMMIE, M. F. ; LUTZ, C. P. ; EIGLER, D. M.: Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas. In: *Nature* 363 (1993), S. 524–527
 - [27] GARTLAND, P. O. ; SLAGSVOLD, B. J.: Transition conserving parallel momentum in photoemission from the (111) face of copper. In: *Physical Review B* 12 (1975), November, Nr. 10, S. 4047–4057
 - [28] REINERT, F. ; NICOLAY, G. ; SCHMIDT, S. ; EHM, D. ; HÜFNER, S.: Direct measurement of the L-gap surface states on the (111) face of noble metals by photoelectron spectroscopy. In: *Phys. Rev. B* 63 (2001), S. 115415
 - [29] DAVIS, L.C. ; EVERSON, M.P. ; JAKLEVIC, R.C.: Theory of the local density of surface states on a metal: Comparison with scanning tunneling spectroscopy of a Au(111) surface. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 3821
 - [30] HASEGAWA, Y. ; AVOURIS, Ph.: Direct Observation of Standing Wave Formation at Surface Step Using Scanning Tunneling Spectroscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), S. 1071–1074
 - [31] Kap. Thermovoltages in STM In: MÖLLER, R.: *Scanning Probe Microscopy - Analytical Methods*. Springer Berlin, Heidelberg Springer Series in Nano Science and Technology (1998), 1998, S. 49
 - [32] SCHINTKE, Silvia ; SCHNEIDER, Wolf-Dieter: Insulators at the ultrathin limit: electronic structure studied by scanning tunnelling microscopy and scanning tunnelling spectroscopy. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), Nr. 4, S. R49–R81

- [33] REPP, Jascha ; MEYER, Gerhard ; STOJKOVIC, Sladjana M. ; GOURDON, Andre ; JOACHIM, Christian: Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 2, S. 026803
- [34] QIU, X. H. ; NAZIN, G. V. ; HO, W.: Vibronic states in single molecule electron transport. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), Mai, Nr. 20, S. 206102
- [35] CAVAR, Elizabeta ; BLUM, Marie-Christine ; PIVETTA, Marina ; PATTHEY, Francois ; CHERGUI, Majed ; SCHNEIDER, Wolf-Dieter: Fluorescence and Phosphorescence from Individual C₆₀ Molecules Excited by Local Electron Tunneling. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), November, Nr. 19, S. 196102–4
- [36] KITTEL, Charles: *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München Wien, 1990
- [37] BENNEWITZ, R. ; BAMMERLIN, M. ; GUGGISBERG, M. ; LOPPACHER, C. ; BARATOFF, A. ; MEYER, E. ; MEYER, H.-J.: Aspects of Dynamic Force Microscopy on NaCl/Cu(111): Resolution, Tip-Sample Interactions and Cantilever Oscillation Characteristics. In: *Surface and Interface Analysis* 27 (1999), S. 462–466
- [38] BENNEWITZ, R. ; BARWICH, V. ; BAMMERLIN, M. ; LOPPACHER, C. ; GUGGISBERG, M. ; BARATOFF, A. ; MEYER, E. ; GUNTHERODT, H. J.: Ultrathin films of NaCl on Cu(111): a LEED and dynamic force microscopy study. In: *Surf. Sci.* 438 (1999), September, Nr. 1-3, S. 289–296
- [39] BENNEWITZ, R. ; FOSTER, A.S. ; KANTOROVICH, L.N. ; BAMMERLIN, M. ; LOPPACHER, Ch. ; SCHÄR, S. ; GUGGISBERG, M. ; MEYER, E. ; SHLUGER, A. L.: Atomically resolved edges and kinks of NaCl islands on Cu(111): Experiment and theory. In: *Physical Review B* 62, Number 3 (2000), S. 2074

- [40] REPP, Jascha: *Rastertunnelmikroskopie und-spektroskopie an Adsorbaten auf Metall- und Isolatoroberflächen*, Frei Universität Berlin, Diss., 2002
- [41] REPP, J. ; FÖLSCH, St. ; MEYER, G. ; H., Rieder K.: Ionic Films on Vicinal Metal Surfaces: Enhanced Binding due to Charge Modulation. In: *Phys. Rev. Lett.* 86 (2001), S. 252
- [42] KOCH, S.: *Rastertunnelmikroskopie an organischen Molekülen*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2007
- [43] HEBENSTREIT, W. ; J., Redinger ; Z., Horozova ; M., Schmid ; R., Podlucky ; P., Varga: Atomic resolution by STM on ultra-thin films of alkali halides: experiment and local density calculations. In: *Surface Science* 424 (1999), April, Nr. 2-3, S. L321–L328
- [44] RAIS, Thomas J.: *Transporteigenschaften und spinabhängige Leitfähigkeit in organischen/anorganischen Halbleiterschichtsystemen: GaAs/PTCDA*, Universität Stuttgart, 2. Physikalisches Institut, Diss., 2001
- [45] OGAWA, Tetsuya ; KUWAMOTO, Kiyoshi ; ISODA, Seiji ; KOBAYASHI, Takashi ; KARL, Norbert: 3,4:9,10-Perylenetetracarboxylic dianhydride (PTCDA) by electron crystallography. In: *Acta Crystallographica Section B* 55 (1999), Feb, Nr. 1, S. 123–130
- [46] MÖBUS, M. ; KARL, N. ; KOBAYASHI, T.: Structure of perylene-tetracarboxylic-dianhydride thin films on alkali halide crystal substrates. In: *J. Cryst. Growth* 116 (1992), Februar, Nr. 3-4, S. 495–504
- [47] FENDRICH, Markus. *Wachstum organischer Moleküle auf anorganischen Oberflächen - Rechnungen und Simulationen mit Hilfe empirischer Potentiale*. Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen. 2005
- [48] DUHM, S. ; GERLACH, A. ; SALZMANN, I. ; BRÖKER, B. ; JOHNSON, R.L. ; SCHREIBER, F. ; KOCH, N.: PTCDA on Au(111), Ag(111) and Cu(111):

- Correlation of interface charge transfer to bonding distance. In: *Org. Electron.* 9 (2008), S. 111–118
- [49] SALVAN, G.: *Metal/Organic/Inorganic Semiconductor Heterostructures Characterized by Vibrational Spectroscopies*, Technische Universität Chemnitz, Diss., 2003
- [50] CHIZHOV, I. ; KAHN, A. ; SCOLES, G.: Initial growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Au(111): a scanning tunneling microscopy study. In: *Journal of Crystal Growth* 208 (2000), Nr. 1-4, S. 449–458
- [51] WAGNER, Th ; BANNANI, A. ; BOBISCH, C. ; KARACUBAN, H. ; MOLLER, R.: The initial growth of PTCDA on Cu(111) studied by STM. In: *J. Phys.: Cond. Matt.* 19 (2007), Nr. 5, S. 056009–. – ISSN 0953–8984
- [52] EREMTCHENKO, M. ; SCHAEFER, J. A. ; TAUTZ, F. S.: Understanding and tuning the epitaxy of large aromatic adsorbates by molecular design. In: *Nature* 425 (2003), Oktober, Nr. 6958, S. 602–605. – ISSN 0028–0836
- [53] GABRIEL, M. ; STÖHR, M. ; MÖLLER, R.: Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic-dianhydride (PTCDA) on Cu(110) studied by STM. In: *Applied Physics A* 74 (2002), S. 303–305
- [54] HOSHINO, Akitaka ; ISODA, Seiji ; KURATA, Hiroki ; KOBAYASHI, Takashi: Scanning tunneling microscope contrast of perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride on graphite and its application to the study of epitaxy. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), Oktober, Nr. 7, S. 4113–4120
- [55] SCHUERLEIN, T. J. ; ARMSTRONG, N. R.: Formation and characterization of epitaxial phthalocyanine and perylene monolayers and bilayers on Cu(100): Low-energy electron diffraction and thermal desorption mass spectrometry

- studies. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12 (1994), Juli, Nr. 4, S. 1992–1997
- [56] UMBACH, E. ; GLOCKLER, K. ; SOKOLOWSKI, M.: Surface “architecture“ with large organic molecules: interface order and epitaxy. In: *Surface Science* 402–404 (1998), Mai, S. 20–31
- [57] WAGNER, Th. ; BANNANI, A. ; BOBISCH, C. ; KARACUBAN, H. ; STÖHR, M. ; GABRIEL, M. ; MÖLLER, R.: Growth of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride crystallites on noble metal surfaces. In: *Organic Electronics* 5 (2004), März, Nr. 1-3, S. 35–43
- [58] BURKE, S. A. ; JI, W. ; MATIVETSKY, J. M. ; TOPPLE, J. M. ; FOSTNER, S. ; GAO, H.-J. ; GUO, H. ; GRUTTER, P.: Strain Induced Dewetting of a Molecular System: Bimodal Growth of PTCDA on NaCl. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), Nr. 18, S. 186104
- [59] KUNSTMANN, T. ; SCHLARB, A. ; FENDRICH, M. ; WAGNER, Th. ; MÖLLER, R. ; HOFFMANN, R.: Dynamic force microscopy study of 3,4,9,10-perylenetetracarboxylic dianhydride on KBr(001). In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), März, Nr. 12, S. 121403–4
- [60] SEMYANNIKOV, P. P. ; BASOVA, T. V. ; GRANKIN, V. M. ; IGUMENOV, I. K.: Vapour pressure of some phthalocyanines. In: *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines* 4 (2000), Nr. 3, S. 271–277
- [61] ROBERTSON, I. M.: In: *Journal of the Chemical Society* (1936), S. 1195
- [62] BUCHHOLZ, J. C. ; SOMORJAI, G. A.: The surface structures of phthalocyanine monolayers and vapor-grown films: A low-energy electron diffraction study. In: *Journal of Chemical Physics* 66 (1977), Januar, Nr. 2, S. 573–580
- [63] HIESGEN, Renate ; RABISCH, Mathias ; BOTTCHEr, Horst ; MEISSNER, Dieter: STM investigation of the growth structure of Cu-phthalocyanine films

- with submolecular resolution. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 61 (2000), Februar, Nr. 1, S. 73–85
- [64] GIMZEWSKI, J. K. ; STOLL, E. ; SCHLITTLER, R. R.: Scanning tunneling microscopy of individual molecules of copper phthalocyanine adsorbed on polycrystalline silver surfaces. In: *Surf. Sci.* 181 (1987), März, Nr. 1-2, S. 267–277
- [65] LIPPEL, P. H. ; WILSON, R. J. ; MILLER, M. D. ; WOLL, C. ; CHIANG, S.: High-Resolution Imaging Of Copper-Phthalocyanine By Scanning-Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989), Januar, Nr. 2, S. 171–174
- [66] KAHN, A. ; KOCH, N. ; GAO, W.: Electronic structure and electrical properties of interfaces between metals and π -conjugated molecular films. In: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 41 (2003), Nr. 21, S. 2529–2548
- [67] FRITZ, T. ; HARA, M. ; KNOLL, W. ; SASABE, H.: STM-investigations on heteroepitaxially grown overlayers of Cu-Phthalocyanine on Au(111) surfaces. In: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Techn. Sec. A- Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 252 (1994), S. 561–570
- [68] GRAND, J. Y. ; KUNSTMANN, T. ; HOFFMANN, D. ; HAAS, A. ; DIETSCH, M. ; SEIFRITZ, J. ; MÖLLER, R.: Epitaxial growth of copper phthalocyanine monolayers on Ag(111). In: *Surf. Sci.* 366 (1996), November, Nr. 3, S. 403–414
- [69] ALVARADO, S. F. ; ROSSI, L. ; MÜLLER, P. ; RIESS, W.: Charge-carrier injection into CuPc thin films: a scanning tunneling microscopy study. In: *Synthetic Metals* 122 (2001), Mai, Nr. 1, S. 73–77
- [70] MANANDHAR, K. ; ELLIS, T. ; PARK, K. T. ; CAI, T. ; SONG, Z. ; HRBEK, J.: A scanning tunneling microscopy study on the effect of post-deposition annealing of copper phthalocyanine thin films. In: *Surf. Sci.* 601 (2007), September, Nr. 17, S. 3623–3631

- [71] STÖHR, M. ; WAGNER, Th. ; GABRIEL, M. ; WEYERS, B. ; MÖLLER, R.: Direct observation of hindered eccentric rotation of an individual molecule: Cu-phthalocyanine on C₆₀. In: *Phys. Rev. B* 65 (2001), Dezember, Nr. 3, S. 033404–
- [72] FENDRICH, M. ; WAGNER, Th. ; STÖHR, M. ; MÖLLER, R.: Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: experiments and molecular mechanics calculations. In: *Phys. Rev. B* 73 (2006), März, Nr. 11, S. 115433–7
- [73] HIPPS, K.W. ; LU, X. ; WANG, X.D. ; MAZUR, U.: Metal d-Orbital Occupation-Dependent Images in the Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines. In: *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996), Nr. 27, S. 11207–11210
- [74] BOBISCH, C. ; WAGNER, Th. ; BANNANI, A. ; MÖLLER, R.: Ordered binary monolayer composed of two organic molecules: Copper-phthalocyanine and 3,4,9,10-perylene-tetra-carboxylic dianhydride on Cu(111). In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), Nr. 18, S. 9804–9808
- [75] HILL, I.G. ; KAHN, A. ; SOOS, Z.G. ; PASCAL JR., R.A.: Charge-separation energy in films of pi-conjugated organic molecules. In: *Chem. Phys. Lett.* 327 (2000), S. 181–188
- [76] SCHWIEGER, T. ; PEISERT, H. ; GOLDEN, M. S. ; KNUPFER, M. ; FINK, J.: Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy. In: *Physical Review B* 66 (2002), Oktober, Nr. 15, S. 155207
- [77] HENZLER, Martin ; GÖPEL, Wolfgang: *Oberflächenphysik des Festkörpers*. 2. durchges. Auflage. B. G. Teubner Stuttgart, 1991
- [78] SCHAFFERT, J.: *Rastertunnelsmikroskopie an organischen Molekülen bei tiefen Temperaturen*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2009

- [79] KUNSTMANN, Tobias: *Untersuchung der Adsorption von organischen Molekülen*, Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Physik, Diss., 2004
- [80] STÖHR, Meike: *Untersuchung homogener und heterogener Molekülschichten*, Universität Essen, Institut für Experimentelle Physik, Diss., 2002
- [81] LANGE, M.: *Frequenzmodulierte Rasterkraftmikroskopie: Aufbau eines Tieftemperatur-Gerätes*, Universität Duisburg-Essen, Diplomarbeit, 2008
- [82] ADVANCED RESEARCH SYSTEMS, Inc.: *models LT-3-110 and LT-3B HELI-TRAN open cycle cryogenic refrigeration system*
- [83] STIPE, B. C. ; REZAEI, M. A. ; HO, W.: A variable-temperature scanning tunneling microscope capable of single-molecule vibrational spectroscopy. In: *Rev. Sci. Instrum.* 70 (1999), Nr. 1, S. 137–143
- [84] ZAHL, Percy ; BIERKANDT, Markus ; SCHRÖDER, Stefan ; KLUST, Andreas: The flexible and modern open source scanning probe microscopy software package GXSM. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), März, Nr. 3, S. 1222–1227
- [85] *WSxM free software downloadable at <http://nanotch.es>*
- [86] LU, X. ; HIPPS, K.W. ; WANG, X.D. ; MAZUR, U.: Scanning Tunneling Microscopy of Metal Phthalocyanines: d7 and d9 Cases. In: *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996), Nr. 30, S. 7197–7202
- [87] ARISTOV, V. Y. ; MOLODTSOVA, O. V. ; MASLYUK, V. V. ; VYALIKH, D. V. ; ZHILIN, V. M. ; OSSIPYAN, Y. A. ; BREDOW, T. ; MERTIG, I. ; KNUPFER, M.: Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine: Experiment and theory. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), Januar, Nr. 3, S. 034703

- [88] GIOVANNETTI, G. ; BROCKS, G. ; VAN DEN BRINK, J.: Ab initio electronic structure and correlations in pristine and potassium-doped molecular crystals of copper phthalocyanine. In: *Phys. Rev. B* 77 (2008), Januar, Nr. 3, S. 035133
- [89] CHANG, S.-H. ; KUCK, St. ; BREDE, J. ; LICHTENSTEIN, L. ; HOFFMANN, G. ; WIESENDANGER, R.: Symmetry reduction of metal phthalocyanines on metals. In: *Phys. Rev. B* 78 (2008), S. 233409
- [90] KARACUBAN, H. ; LANGE, M. ; SCHAFFERT, J. ; WEINGART, O. ; WAGNER, Th. ; MÖLLER, R.: Substrate-induced symmetry reduction of CuPc on Cu(111): An LT-STM study. In: *Surf. Sci. Lett* 603 (2009), S. L39
- [91] STADLER, Ch. ; HANSEN, S. ; KRÖGER, I. ; KUMPF, Ch. ; UMBACH, E.: Tuning intermolecular interaction in long-range-ordered submonolayer organic films. In: *Nature Physics* 5 (2009), S. 153
- [92] KOCHLER, M.: *Hochauflösende Photoelektronenspektroskopie an dünnen CuPc-Filmen auf Edelmetalloberflächen*, Julius Maximilians Universität Würzburg, Institut für Physik und Astronomie, Diplomarbeit, 2009
- [93] TEMIROV, R. ; SOUBATCH, S. ; LUICAN, A. ; TAUTZ, F. S.: Free-electron-like dispersion in an organic monolayer film on a metal substrate. In: *Nature* 444 (2006), November, Nr. 7117, S. 350–353. – ISSN 0028–0836
- [94] CALLEJA, F. ; ARNAU, A. ; HINAREJOS, J.J. ; VAZQUEZ DE PARGA, A.L. ; HOFER, W. A. ; ECHENIQUE, P.M. ; MIRANDA, R.: Contrast Reversal and Shape Changes of Atomic Adsorbates Measured with Scanning Tunneling Microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 92 (2004), S. 206101–1
- [95] FRISCH, M. J. ; TRUCKS, G. W. ; SCHLEGEL, H. B. ; SCUSERIA, G. E. ; ROBB, M. A. ; CHEESEMAN, J. R. ; MONTGOMERY, J. A. ; VREVEN, T. ; KUDIN, K. N. ; BURANT, J. C. ; MILLAM, J. M. ; IYENGAR, S. S. ; TOMASI, J. ; BARONE, V. ; MENNUCCI, B. ; COSSI, M. ; SCALMANI, G. ; REGA, N. ;

PETERSSON, G. A. ; NAKATSUJI, H. ; HADA, M. ; EHARA, M. ; TOYOTA, K. ; FUKUDA, R. ; HASEGAWA, J. ; ISHIDA, M. ; NAKAJIMA, T. ; HONDA, Y. ; KITAO, O. ; NAKAI, H. ; KLENE, M. ; LI, X. ; KNOX, J. E. ; HRATCHIAN, H. P. ; CROSS, J. B. ; BAKKEN, V. ; ADAMO, C. ; JARAMILLO, J. ; GOMPERTS, R. ; STRATMANN, R. E. ; YAZYEV, O. ; AUSTIN, A. J. ; CAMMI, R. ; POMELLI, C. ; OCHTERSKI, J. W. ; AYALA, P. Y. ; MOROKUMA, K. ; VOTH, G. A. ; SALVADOR, P. ; DANNENBERG, J. J. ; ZAKRZEWSKI, V. G. ; DAPPRICH, S. ; DANIELS, A. D. ; STRAIN, M. C. ; FARKAS, O. ; MALICK, D. K. ; RABUCK, A. D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FORESMAN, J. B. ; ORTIZ, J. V. ; CUI, Q. ; BABOUL, A. G. ; CLIFFORD, S. ; CIOSLOWSKI, J. ; STEFANOV, B. B. ; LIU, G. ; LIASHENKO, A. ; PISKORZ, P. ; KOMAROMI, I. ; MARTIN, R. L. ; FOX, D. J. ; KEITH, T. ; AL-LAHAM, M. A. ; PENG, C. Y. ; NANAYAKKARA, A. ; CHALLACOMBE, M. ; GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B. ; CHEN, W. ; WONG, M. W. ; GONZALEZ, C. ; POPLE, J. A.: *Gaussian 03, Revision C.02*. – Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004

- [96] SCHAFTENAAR, G. ; NOORDIK, J.H.: Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. In: *J. Comput.-Aided Mol. Design* 14 (2000), S. 123–134
- [97] DONHAUSER, Z. J. ; MANTOOTH, B. A. ; KELLY, K. F. ; BUMM, L. A. ; MONNELL, J. D. ; STAPLETON, J. J. ; PRICE, Jr. ; RAWLETT, A. M. ; ALLARA, D. L. ; TOUR, J. M. ; WEISS, P. S.: Conductance Switching in Single Molecules Through Conformational Changes. In: *Science* 292 (2001), Nr. 5525, S. 2303–2307
- [98] LILJEROTH, P. ; REPP, J. ; MEYER, G.: Current-Induced Hydrogen Tautomerization and Conductance Switching of Naphthalocyanine Molecules. In: *Science* 317 (2007), Nr. 5842, S. 1203–1206

- [99] NAZIN, G. V. ; QIU, X. H. ; HO, W.: Visualization and Spectroscopy of a Metal-Molecule-Metal Bridge. In: *Science* 302 (2003), Nr. 5642, S. 77–81
- [100] SCHAFFER, Arnold M. ; GOUTERMAN, Martin ; DAVIDSON, Ernest R.: Porphyrins XXVIII. Extended H $\tilde{A}_{\frac{1}{4}}$ ckel calculations on metal phthalocyanines and tetrazaporphins. In: *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* 30 (1973), März, Nr. 1, S. 9–30
- [101] TOBIK, J. ; TOSATTI, E.: Structure, vibrations and Raman modes in electron doped metal phthalocyanines. In: *J. Phys. Chem. A* 111 (2007), Dezember, Nr. 49, S. 12570–12576
- [102] TAUTZ, F.S.: Structure and bonding of large aromatic molecules on noble metal surfaces: The example of PTCDA. In: *Progress in Surface Science* 82 (2007), Nr. 9-12, S. 479–520
- [103] SCHLETTWEIN, D. ; BACK, A. ; SCHILLING, B. ; FRITZ, T. ; ARMSTRONG, N.R.: Ultrathin Films of Perylenedianhydride and Perylenebis(dicarboximide) Dyes on (001) Alkali Halide Surfaces. In: *Chem. Mat.* 10 (1998), Nr. 2, S. 601–612. – ISSN 0897–4756
- [104] DIENEL, T. ; LOPPACHER, C. ; MANNSFELD, S. C. B. ; FORKER, R. ; FRITZ, T.: Growth-Mode-Induced Narrowing of Optical Spectra of an Organic Adlayer. In: *Adv. Mat.* 20 (2008), Nr. 5, S. 959–963
- [105] LOPPACHER, Ch ; ZERWECK, U. ; ENG, L. M. ; GEMMING, S. ; SEIFERT, G. ; OLBRICH, C. ; MORAWETZ, K. ; SCHREIBER, M.: Adsorption of PTCDA on a partially KBr covered Ag(111) substrate. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 6, S. 1568–1573. – ISSN 0957–4484
- [106] SUCH, Bartosz ; WEINER, Dominique ; SCHIRMEISEN, Andre ; FUCHS, Harald: Influence of the local adsorption environment on the intramolecular

- contrast of organic molecules in noncontact atomic force microscopy. In: *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006), August, Nr. 9, S. 093104–3
- [107] OLSSON, F. E. ; PERSSON, M. ; REPP, J. ; MEYER, G.: Scanning tunneling microscopy and spectroscopy of NaCl overlayers on the stepped Cu(311) surface: Experimental and theoretical study. In: *Phys. Rev. B* 71 (2005), Februar, Nr. 7, S. 075419
- [108] MANNSFELD, S.C.B. ; FRITZ, T.: Analysis of the substrate influence on the ordering of epitaxial molecular layers: The special case of point-on-line coincidence. In: *Phys. Rev. B* 69 (2004), S. 075416
- [109] MANNSFELD, S.C.B. ; FRITZ, T. ; LEO, K.: Line-on-Line Coincidence: A New Type of Epitaxy Found in Organic-Organic Heterolayers. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), S. 056104
- [110] FENDRICH, M. ; KUNSTMANN, T.: Organic molecular nanowires: N,N'-dimethylperylene-3,4,9,10-bis(dicarboximide) on KBr(001). In: *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), S. 023101
- [111] CORNELL, W.D. ; CIEPLAK, P. ; BAYLY, C.I. ; GOULD, I.R. ; MERZ, K.M. ; FERGUSON, D.M. ; SPELLMEYER, D.C. ; FOX, T. ; CALDWELL, J.W. ; KOLLMAN, P.A.: A second generation force field for the simulation of proteins, nucleic acids, and organic molecules. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), S. 5179
- [112] WEINER, S.J. ; KOLLMAN, P.A. ; CASE, D.A. ; SINGH, U.C. ; GHIO, C. ; ALAGONA, G. ; PROFETA, S.Jr. ; WEINER, P.: A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins. In: *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984), S. 765
- [113] WEINER, S.J. ; KOLLMAN, P.A. ; NGUYEN, D.T. ; CASE, D.A.: An all atom

- force field for simulations of proteins and nucleic acids. In: *J. Comp. Chem.* 7 (1986), S. 230
- [114] STROHMAIER, R. ; PETERSEN, J ; GOMPF, B. ; W., Eisenmenger: A systematic STM study of planar aromatic molecule on inorganic substrates: Submolecular image contrast. In: *Surf. Sci.* 418 (1998), S. 91
- [115] DENG, Z. T. ; LIN, H. ; JI, W. ; GAO, L. ; LIN, X. ; CHENG, Z. H. ; HE, X. B. ; LU, J. L. ; SHI, D. X. ; HOFER, W. A. ; GAO, H.-J.: Selective Analysis of Molecular States by Functionalized Scanning Tunneling Microscopy Tips. In: *Physical Review Letters* 96 (2006), Nr. 15, S. 156102
- [116] BANNANI, A. ; BOBISCH, C. ; MÖLLER, R.: Ballistic Electron Microscopy of Individual Molecules. In: *Science* 315 (2007), S. 1824
- [117] WÜSTEN, J. ; BERGER, S. ; HEIMER, K. ; LACH, S. ; ZIEGLER, Ch.: Interaction of alkali metals with perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-dianhydride thin films. In: *Journal of Applied Physics* 98 (2005), S. 013705
- [118] HILL, I. G. ; MILLIRON, D. ; SCHWARTZ, J. ; KAHN, A.: Organic semiconductor interfaces: electronic structure and transport properties. In: *Applied Surface Science* 166 (2000), S. 354–362
- [119] OHTANI, H. ; WILSON, R. J. ; CHIANG, S. ; MATE, C. M.: Scanning Tunneling Microscopy Observations of Benzene Molecules on the Rh(111)-(3×3)(C₆H₆+2CO) Surface. In: *Physical Review Letters* 60 (1988), Juni, Nr. 23, S. 2398–2301
- [120] DE WILD, Michael ; BERNER, Simon ; SUZUKI, Hitoshi ; YANAGI, Hisao ; SCHLETTWEIN, Derck ; IVAN, Stanislav ; BARATOFF, Alexis ; GUENTHERODT, Hans-Joachim ; JUNG, Thomas A.: A Novel Route To Molecular Self-Assembly: Self-Intermixed Monolayer Phases. In: *ChemPhysChem* 10 (2002), S. 881–885

- [121] LOBO-CHECA, Jorge ; MATENA, Manfred ; MÜLLER, Kathrin ; DIL, Jan H. ; MEIER, Fabian ; GADE, Lutz H. ; STÖHR, Thomas A. Jungand M.: Band Formation from Coupled Quantum Dots Formed by a Nanoporous Network on a Copper Surface. In: *Science* 325 (2009), Nr. 5938, S. 300–303
- [122] WAGNER, Th ; KARACUBAN, H. ; MÖLLER, R.: Analysis of complex thermal desorption spectra: PTCDA on copper. In: *Surf. Sci.* 603 (2009), S. 482
- [123] ZOU, Y. ; KILIAN, L. ; SCHÖLL, A. ; SCHMIDT, Th. ; FINK, R. ; UMBACH, E.: Chemical bonding of PTCDA on Ag surfaces and the formation of interface states. In: *Surface Science* 600 (2006), S. 1240–1251
- [124] ROHLFING, M. ; TEMIROV, R. ; TAUTZ, F.S.: Adsorption structure and scanning tunneling data of a prototype organic-inorganic interface: PTCDA on Ag(111). In: *Phys. Rev. B* 76 (2007), S. 115421
- [125] KOCH, N.: Energy levels at interfaces between metals and conjugated organic molecules. In: *Journal Of Physics-Condensed Matter* 20 (2008), Mai, Nr. 18, S. 184008
- [126] GERLACH, A. ; SELLNER, S. ; SCHREIBER, F. ; KOCH, N. ; ZEGENHAGEN, J.: Substrate-dependent bonding distances of PTCDA: A comparative x-ray standing-wave study on Cu(111) and Ag(111). In: *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 75 (2007), Nr. 4, S. 045401
- [127] STAHL, U. ; GADOR, D. ; SOUKOPP, A. ; FINK, R. ; UMBACH, E.: Coverage-dependent superstructures in chemisorbed NTCDA monolayers: a combined LEED and STM study. In: *Surface Science* 414 (1998), Nr. 3, S. 423 – 434. – ISSN 0039–6028
- [128] KRAFT, A. ; TEMIROV, R. ; HENZE, S.K.M. ; SOUBATCH, S. ; ROHLFING, M. ; TAUTZ, F.S.: Lateral adsorption geometry and site-specific electronic

- structure of a large organic chemisorbate on a metal surface. In: *Phys. Rev. B* 74 (2006), S. 041402(R)
- [129] KILIAN, L. ; UMBACH, E. ; SOKOLOWSKI, M.: Molecular beam epitaxy of organic films investigated by high resolution low energy electron diffraction (SPA-LEED): 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicacid-dianhydride (PTCDA) on Ag(111). In: *Surface Science* 573 (2004), Dezember, Nr. 3, S. 359–378
- [130] KILIAN, L. ; HAUSCHILD, A. ; TEMIROV, R. ; SOUBATCH, S. ; SCHÖLL, A. ; BENDOUNAN, A. ; REINERT, F. ; LEE, T.-L. ; TAUTZ, F. S. ; SOKOLOWSKI, M. ; UMBACH, E.: Role of Intermolecular Interactions on the Electronic and Geometric Structure of a Large pi-Conjugated Molecule Adsorbed on a Metal Surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008), S. 136103
- [131] KAWABE, E. ; YAMANE, H. ; RYOHEI, S. ; KOIZUMI, K. ; OUCHI, Y. ; SEKI, K. ; KANAI, K.: A role of metal d-band in the interfacial electronic structure at organic/metal interface: PTCDA on Au, Ag, and Cu. In: *Organic Electronics* 9 (2008), S. 783
- [132] KANAZAWA, K. ; SAINOO, Y. ; KONISHI, Y. ; YOSHIDA, S. ; TANINAKA, A. ; OKADA, A. ; BERTHE, M. ; KOBAYASHI, N. ; TAKEUCHI, O. ; SHIGEKAWA, H.: Anisotropic Free-Electron-Like Dispersion and Standing Waves Real in Self-Assembled Monolayers of Glycine on Cu(100). In: *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007), S. 740–741
- [133] DYER, M.S. ; PERSSON, M.: The nature of highly anisotropic free-electron-like states in a glycinate monolayer on Cu(100). In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008)
- [134] GONZALEZ-LAKUNZA, N. ; FERNÁNDEZ-TORRENTE, I. ; FRANKE, K.J. ; LORENTE, N. ; ARNAU, A. ; PASCUAL, J.I.: Formation of Dispersive Hybrid Bands at an Organic-Metal Interface. In: *Physical Review B* 100 (2008), S. 156805

- [135] GAUYACQ, J.P. ; BORISOV, A.G. ; KAZANSKY, A.K.: Impurity-induced localisation of the 2D surface-state continuum on a metal surface. In: *Applied Physics A* 78 (2004), S. 141–147
- [136] SIMON, B.: The Bound State of Weakly Coupled Schrödinger Operators in One and Two Dimensions. In: *Ann. Phys.* 97 (1976), S. 279
- [137] LIMOT, L. ; PEHLKE, E. ; KRÖGER, J. ; BERNDT, R.: Surface-State Localisation at Adatoms. In: *Phys. Rev. B* 94 (2005), S. 036805
- [138] OLSSON, F.E. ; PERSSON, M. ; BORISOV, A.G. ; GAUYACQ, J.P. ; LAGOUTE, J. ; FÖLSCH, S.: Localization of the Cu(111) Surface State by Single Cu Adatoms. In: *Physical Review Letters* 93 (2004), Nr. 20, S. 206803
- [139] ROMANER, L ; NABOK, D ; PUSCHNIG, P ; ZOJER, E ; AMBROSCH-DRAXL, C: Theoretical study of PTCDA adsorbed on the coinage metal surfaces, Ag(111), Au(111) and Cu(111). In: *New Journal of Physics* 11 (2009), Nr. 5, S. 053010 (21pp)

Lebenslauf

Personalien

Hatice Karacuban
Rellinghauser Strasse 157
45128 Essen

email: hatice.karacuban@uni-due.de

Geb.: 29. Oktober 1978, Köln

Schulbildung

08/85–06/89 Kath. Grundschule Bülowstraße, Köln
08/89–06/98 Dreikönigsgymnasium, Köln

Studium

10/98–07/04 Studium Lehramt Sek II/I Physik, Sozialwissenschaften
seit 08/04 Wissenschaftliche Mitarbeiterin AG Möller Universität
Duisburg-Essen

Essen, 3. Februar 2010

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die Arbeit wurde unter wissenschaftlicher Betreuung durch Herrn Prof. Dr. Rolf Möller an der Fakultät für Physik der Universität Duisburg-Essen angefertigt.

Hatice Karacuban

Essen, 3. Februar 2010